

N° D'ORDRE

6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Raymond GUYOT

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L., licencié ès-sciences

1^{re} Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOIES ARTIFICIELLES.

2^e Thèse. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 juin 1929, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....

Président.

COUTURIER...

LEMARCHANDS

} *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

1929

N° D'ORDRE

6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Raymond GUYOT

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L., licencié ès-sciences

1^{re} Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOIES ARTIFICIELLES

2^e Thèse. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 juin 1929, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....

Président.

COUTURIER... }

1 EMARCHANDS }

Examineurs.

LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

1929

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. † DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÆHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. — GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C. — RIGOLLOT, ✱,  I. —
VAUTIER,  I. — LE VASSEUR, ✱,  I. — OFFRET, ✱,  I., ✱.

Professeurs titulaires

MM. † DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÆHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱. P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., ✱, *Chimie agricole*.
BEAUVÉRIE, ✱,  I., ✱, *Botanique*.
THOVERT, ✱,  I., ✱, *Physique*.
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée*.
VANEY, ✱,  I., *Zoologie*.
LONGCHAMON, ✱,  I., *Minéralogie théorique et appliquée*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale*.
JOB,  I., *Chimie physique*.
H. DOUIN,  I., *Botanique*.
DÉJARDIN,  I., *Physique*.
ROMAN, (F.),  I., *Géologie*.
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle*.

Maitres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. EYRAUD,  I., *Mathématiques*.
RICHE,  I., *Géologie*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  I., *Sériciculture*.
M^{me} BACHRACH,  I., *Physiologie*.
MM. DONCIEUX,  I., *P. C. N. Supérieur*.
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles*.



Secrétaire

M^{me} NÉTIEU, .

A MON MAITRE, MONSIEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences
de Lyon.*

Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle.

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie.

Chevalier de la Légion d'honneur.

Hommage de profond respect et de
vive reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE, A MA MÈRE,
A MA FEMME,
A MON ONCLE ÉLIE.

Faible témoignage d'affection
et de gratitude.

A TOUS LES MIENS.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
SOIES ARTIFICIELLES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOIES ARTIFICIELLES

INTRODUCTION

La cellulose est certainement un des composés les plus importants mis à notre disposition par la nature. Nous la trouvons, en effet, comme matière première, dans une foule d'applications ou de transformations.

Parmi celles-ci, la fabrication du papier et des soies artificielles constitue un débouché de toute première importance pour les celluloses naturelles.

Les capitaux immobilisés dans ces dernières industries sont considérables. Si l'on en croit une statistique récente de la *Deutsch Bergwerks Zeitung*, vingt milliards de francs seraient nominalement investis dans les seules Sociétés productrices de textiles cellulósiques artificiels. Quant à leur production, elle est passée de 600 tonnes en 1896, à 32.000 en 1922, et 125.000 en 1927, pour atteindre, à l'heure actuelle, environ 150.000 tonnes, sans qu'un danger de surproduction puisse être très sérieusement envisagé.

L'importance prise par les soies artificielles, spécialement celles du type viscosé, nous a incité à étudier quelques-unes de leurs propriétés.

Pour la clarté de l'exposition, nous avons divisé notre travail en cinq parties : la première se rapporte au résumé des connaissances acquises sur la constitution de la cellulose ; la deuxième est relative au gonflement des soies artificielles ; la troisième, à l'étude de leurs pro-

priétés hygrométriques ; la quatrième comprend le renforcement des viscoses par l'action du formol (sthénosage) et l'examen des propriétés des fibres sthénosées. Enfin, dans une cinquième partie, nous avons tenté de dégager une vue générale sur notre travail.

Avant de commencer l'exposé de notre modeste contribution à l'étude d'une question en elle-même très vaste, il nous est extrêmement agréable de remercier bien vivement M. le Professeur MEUNIER pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués et la bienveillante attention avec laquelle il a suivi nos travaux. Nous lui sommes, à juste titre, très reconnaissant de la sollicitude affectueuse dont il a toujours fait preuve à notre égard.

Nous remercions également, en la personne de son Président, M. Henry BERTRAND, la Carte des Nuances de la Fédération de la Soie du concours précieux qu'a été pour nous la bourse de recherches qu'elle nous a accordée.

CHAPITRE PREMIER

Constitution de la cellulose

La cellulose a donné lieu à de très nombreuses investigations scientifiques, spécialement dans ces dernières années.

Il est impossible de donner une définition rigoureuse de la cellulose, parce qu'il n'existe pas « une », mais « des » celluloses, à propriétés différentes, de sorte que « cellulose » est un terme générique. Le végétal d'où elle provient, la partie considérée de ce végétal, son âge, les traitements subis, même atmosphériques, les stockages enfin, influent, dans une large mesure, sur les propriétés de cette matière.

La cellulose du coton a été choisie comme type de comparaison pour toutes les autres variétés.

Pour la préparer, le coton Louisiane, dont la composition est sensiblement constante, est peigné et cardé soigneusement, puis il est lessivé dans des solutions sodiques pures à 1 ou 2° Baumé. Il reçoit alors un premier acidage à l'acide chlorhydrique, suivi d'un chlorage au moyen de solutions d'hypochlorites et d'un deuxième acidage. On passe enfin en solution d'antichlore et on lave à fond à l'eau une dernière fois.

La cellulose dite « normale » ainsi obtenue (1) ne donne pas de furfurool par traitement à l'acide chlorhydrique et sa densité est égale à 1,54.

(1) BELTZER, *Les matières cellulosiques*, p. 6.

Chimiquement parlant, la cellulose forme un groupe à part dans la classe des hydrates de carbone.

La composition centésimale de la cellulose du papier Schleicher et Schüll (eau d'humidité 8 à 10 % ; cendres 0,001 milligramme par centimètre carré), est la suivante : (2)

$$\text{C \%} = 44,2 \quad \text{H \%} = 6,3 \quad \text{O \%} = 49,5$$

Les chiffres trouvés se rapprochent des pourcentages obtenus avec la formule brute la plus simple $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5 = 162$, qui sont :

$$\text{C \%} = 44,444 \quad \text{H \%} = 6,172 \quad \text{O \%} = 49,382$$

Reste maintenant à connaître, dans chaque cas particulier, la valeur de l'exposant n de la formule $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^n$ qui représente les molécules cellulosiques.

La recherche de la grandeur moléculaire de ces composés a été tentée aussi bien sur la cellulose elle-même que sur ses éthers-sels, en appliquant les lois générales de la chimie-physique.

Dans les lignes qui suivent, nous avons brièvement résumé les mesures qui ont été faites.

HENRICHSEN (3) donne 3.000 comme grandeur moléculaire de la cellulose, alors que KASLUKOFF indique 6.480, ce qui correspond à la formule brute $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^{40}$, et SKRAUP 5.508, soit $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^{34}$.

On a cherché à mesurer la grosseur de la molécule de cellulose dans la solution cuproammoniacale.

W. BONSDORF (4) met en évidence, dans la liqueur de

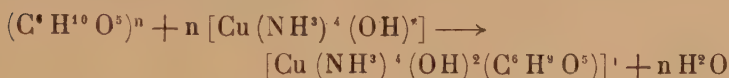
(2) FRANCHEMONT, *Rec. Trav. Chim.*, t. 2, p. 241 (1883).

(3) Voir R. DUBOSC, *T. I. B. A.* (1925), p. 145.

(4) W. BONSDORF, *Berichte*, t. 36, p. 2324 (1903) ; *Zeit. anorg. Chem.*, t. 41, p. 184 (1904). — Cf. A. HANTZSCH et P.-W. ROBERTSON, *Berichte*, t. 41, p. 4328 (1908) ; t. 42, p. 2135 (1909).

Schweitzer, l'existence du complexe basique $[\text{Cu} (\text{NH}_3)_4 (\text{OH})^2]$.

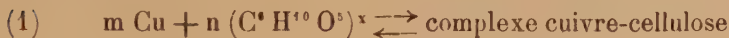
D'après MESSMER (5) la cellulose se dissout en donnant un assemblage à anion colloïdal (6) et à cation cristalloïdal suivant la réaction :



Une telle solution, comme l'a montré LEVALLOIS (7), possède le pouvoir rotatoire.

HESS et MESSMER (8) prouvent qu'il existe une relation entre le pouvoir rotatoire et la concentration en complexe cellulosique de la solution.

Si l'on ne tient pas compte de la présence de l'ammoniaque, qui est, d'ailleurs, en grand excès, la réaction qui donne lieu à la dissolution de la cellulose peut s'écrire comme suit :



Il a été démontré que les solutions alcalines de cellulose ne possèdent qu'un pouvoir rotatoire négligeable. Il s'ensuit que la valeur observée pour ce dernier sera proportionnelle au nombre d'ions-gramme $k\alpha$ du complexe cuprocellulosique, α étant la valeur lue pour le pouvoir rotatoire et k une constante de transformation du pouvoir rotatoire en complexe.

Le nombre d'ions-gramme de cuivre transformés en complexe sera donc $m\alpha k$ et celui des $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)$ transformés $n\alpha k$.

Soit a le nombre total d'atomes-gramme de cuivre et b

(5) MESSMER, *Berichte* (1922), p. 2432.

(6) Des expériences de cataphorèse montrent que la cellulose possède bien une charge négative, voir *Shirley institute Mem.*, p. 121, vol. 4 (1925).

(7) LEVALLOIS, *C. Rendus*, t. 98, p. 44, 732 (1884) ; t. 99, p. 43, 1122 (1884) ; t. 100, p. 456 (1885).

(8) HESS et MESSMER, *Zeit. angew. Chem.* (1924), t. 37, p. 993.

le nombre total de groupes $C^6 H^{10} O^5$ dans v litres de solution, $\frac{a}{v} - m \alpha k$ est le nombre d'atomes-grammes de cuivre restant non combinés par litre; la masse active de l'ion cuivre sera $\left(\frac{a}{v} - m \alpha k\right)^m$. De même, il restera $\frac{b/x}{v} - n \alpha k$ groupes $(C^6 H^{10} O^5)^x$ non combinés par litre dont la masse active sera $\left(\frac{b/x}{v} - n \alpha k\right)^n$.

La loi d'action de masse peut donc s'écrire :

$$\frac{\left(\frac{a}{v} - m \alpha k\right)^m \times \left(\frac{b/x}{v} - n \alpha k\right)^n}{\alpha k} = K$$

En faisant un nombre suffisant d'observations, il est possible de déterminer K , k , m , n et x .

Les auteurs ont trouvé que $m = n = x = 1$.

Il est donc démontré que, dans le réactif de Schweitzer, la cellulose a la grandeur moléculaire $C^6 H^{10} O^5$.

G. BUNCKE et R. WOLFENSTEIN (9) appliquent les lois de l'ébullioscopie de Raoult à des solutions alcooliques ou acétoniques de nitrocelluloses obtenues à partir d'une matière première ayant ou n'ayant pas subi de traitement préalable (mercerisage, etc...). Ils trouvent des poids moléculaires variant entre 1.147 et 1.487.

J. DUCLAUX et M^{me} VOLLMANN (10) obtiennent, de mesures de pression osmotique de solutions acétoniques de nitrocellulose, des poids moléculaires de 21.000 (fraction à faible viscosité), 47.000, et 70.000 (fraction à haute

(9) G. BUNCKE et R. WOLFENSTEIN, *Berichte*, t. 32, p. 2495 à 2506 (1899).

(10) DUCLAUX et M^{me} VOLLMANN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 27, p. 414 (1920); voir aussi DUCLAUX, *Comptes Rendus* (1911), p. 1580.

viscosité), ce qui correspond à 80, 180 et 270 groupes en C⁶. Par contre, H. DE MOSENTHAL (11) n'observe pas de pression osmotique sur de telles solutions.

HERZOG et D. KRÜGER (12) déterminent les coefficients de diffusion des solutions acétoniques de nitrocellulose par la méthode des prélèvements et appliquent la formule de diffusion d'EINSTEIN,

$$D = \frac{RT}{6\pi N M r}$$

où D représente le coefficient de diffusion, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, N le nombre d'AVOGADRO, M le coefficient de viscosité et r, le rayon de la particule. On observe ainsi que la particule dissoute a la même grandeur que celle que l'on détermine par spectrographie. (Pour la ramie nitrée on trouve, par diffusion, un rayon de 186×10^{-8} cm et par les rayons Röntgen $185,8 \times 10^{-8}$ cm).

N. YAMAGA (13) fait des expériences à peu près analogues sur une nitrocellulose à 13,3 % d'azote et il trouve des chiffres inférieurs de 1/5 à 1/10 à ceux de HERZOG et KRÜGER.

D'autres recherches (14) montrent que, seule, une formule quadrimoléculaire explique la formation d'un hepta (N % = 10,18) ou d'un décanitrate (N % = 12,75). La cellulose répondrait donc à la formule brute C₂₄ H₄₀ O₂₀ ou (C⁶ H¹⁰ O⁵)₄.

Des expériences analogues à celles signalées pour les nitrocelluloses ont été faites sur les acétocelluloses.

K. HESS (15) pense que la grandeur moléculaire des

(11) H. de MOSENTHAL, *Jour. Soc. Chem. ind.*, t. 30, p. 782 (1911).

(12) HERZOG et D. KRÜGER, *Jour. of phys. Chem.*, t. 30, p. 466 (1926).

(13) YAMAGA, *Cellulose industry, The journ. of the cellulose instit.*, Tokyo, t. 2, p. 37, A (1926).

(14) *Cellul. Chem.* (1926), t. 7, p. 118 à 121. — H. BRUNSWIG, *J. Soc. Dyers and Cols.* (1926), p. 387.

(15) K. HESS, *Die Chemie der Zellulose und Ihrer Begleiter*, Leipzig (1928), p. 406.

acétocelluloses dissoutes dépend de l'origine et du traitement préalable, de la nature du solvant, de la dilution et de l'âge de la préparation.

HESS, SCHULTZE et MESSMER (16) réussissent à préparer des cristaux bien constitués d'acétate de cellulose. La cryoscopie dans le vide de ces composés, dans les limites de concentration allant de 0,1 à 0,6 %, conduit à un poids moléculaire correspondant à un seul groupe en C⁶. Cependant, si l'on opère en milieu acétique, la valeur trouvée correspond, le plus souvent, à deux groupements glucosiques (17).

La précipitation fractionnée des acétates aboutit à des portions de viscosité différente, sur lesquelles on peut faire des constatations analogues (18) à celles faites par DUCLAUX et M^{me} VOLLMANN sur la nitrocellulose.

Si l'on transforme la cellulose en éthers méthyliques par action du sulfate diméthylique sur l'alcali-cellulose (19), on obtient des composés que l'on peut purifier aisément par des solvants. En particulier, dans le cas où l'on part de cellulose suffisamment dépolymérisée, les dérivés obtenus sont solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'eau chaude.

HEUSER et HIEMER (20) purifient les dérivés diméthylés dans l'eau et recherchent leur poids moléculaire par

(16) HESS, SCHULTZE et MESSMER, *Liebigs Ann. Chem.*, t. 444, p. 266 (1925); *Cellulosechemie*, t. 6, n° 12, p. 196 (1925). — Cf. HESS et SCHULTZE, *Naturwissenschaften*, t. 13, p. 1003 (1925); *Cellulosechemie*, t. 7, n° 2 et 3, 14 mars 1926. — HESS et SCHULTZE, *Liebigs Ann. Chem.*, t. 448, p. 99 (1926); *Cellulosechemie*, t. 7, n° 7, p. 110 (1926).

(17) K. HESS et SCHULTZE, *Liebigs Ann. Chem.*, t. 455, p. 81 (1927).

(18) K. HESS, *Loc. cit.*, p. 405.

(19) O. LEUCHS, *Br. All.*, 322.586, add. du 26-1-1912; L. LILIENFELD, *Br. Austr.*, 78.217 (1916), add. du 16-3-1912; DENHAM et WOODHOUSE, *J. of the Chem. Soc.*, t. 103, p. 1713 (1913); DENHAM, *id.*, t. 119, p. 81 (1921); et HEUSER, IRVINE, KARRER, etc.

(20) HEUSER et HIEMER, *Cellulosechemie*, t. 6, p. 127 (1925); Cf. E. HEUSER et W. v. NEUEINSTEIN, *Cellul. Chem.*, t. 3, p. 89, 101 (1922); E. HEUSER et JAYNE, *Berichte*, t. 56, p. 1242 (1923).

cryoscopie des solutions aqueuses. Ils déterminent le « degré de dépolymérisation » en divisant la valeur trouvée par le poids moléculaire du diméthylglucosane théorique ($C^6 H^8 O^3$) $(OCH^3)^2$. Dans le cas de dérivés diméthylés provenant de viscose, le poids moléculaire trouvé est de 2270, soit $n = 12$ et une formule $(C^6 H^{10} O^5)^{12}$ pour la cellulose. Le poids d'une molécule d'éther serait $\frac{2270}{61 \times 10^{22}} = 3.721 \times 10^{-24}$ gr., et, si on admet que sa densité est de 1,57, son volume serait $\frac{3.721 \times 10^{-24}}{1,57} = 2370 \times 10^{-24}$ cm³. Le diamètre de la molécule, considérée comme sphérique, serait donc

$$d = 2 \sqrt[3]{\frac{2370 \times 10^{-24}}{\frac{4}{3} \pi}} = 16,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Le coefficient de diffusion du nitrate de viscose ayant donné un diamètre de 148×10^{-8} cm, soit 8,9 fois plus, les auteurs concluent que l'on a dépolymérisation pendant la méthylation. Le résultat varie, d'ailleurs, suivant que l'on part d'une cellulose naturelle ou d'une cellulose régénérée.

K. HESS et W. WELTZIEN (21) pensent que, dans les solutions, les molécules sont plus ou moins associées. Dans ces conditions, les limites inférieures obtenues pour le poids moléculaire ne sont qu'approximatives. Pour des concentrations de 0,1 à 0,6 %, la triméthylcellulose est, en solution, à l'état monomoléculaire, c'est-à-dire à l'état de triméthylglucosane.

La spectrographie des rayons X a conduit à admettre que les fibres cellulosiques sont composées d'éléments cristallins, du système rhombique, dont le volume est de

(21) HESS et WELTZIEN, *Liebigs Ann. Chem.*, t. 435, p. 80 (1923).

684×10^{-24} cm³. La densité de la cellulose étant de 1,57, leur poids est de $1073,88 \cdot 10^{-24}$ gr. Celui d'une molécule $C^6 H^{10} O^5$ (= 162) étant $265 \cdot 10^{-24}$ gr., le nombre de groupements glucosiques dans l'élément cristallin

$$\frac{1073,88 \times 10^{-24}}{265 \times 10^{-24}} = 4,05$$

La formule brute de la cellulose serait donc $(C^6 H^{10} O^5)_4$ (22).

En résumé, il est impossible de fixer le poids moléculaire de la cellulose. Il n'est pas douteux qu'il dépend de l'origine, de l'âge du composé, des traitements qu'il a subis, etc... Certes, il semble démontré, par les rayons X, que l'élément cristallin renferme 4 groupes $C^6 H^{10} O^5$; ce qui, d'ailleurs, n'est qu'en relation lointaine avec la grandeur vraie de la molécule.

Bien que l'on ignore à peu près tout du poids moléculaire de la cellulose, on a voulu figurer d'une manière commode les propriétés de ce composé.

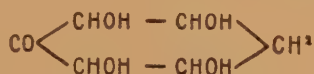
Un grand nombre d'architectures ont été proposées. Nous donnerons d'abord celles basées sur des faits purement chimiques et nous ferons suivre ce résumé des résultats récents obtenus par l'emploi des rayons Röntgen.

A. — Formules basées sur l'hydrolyse en d. glucose.

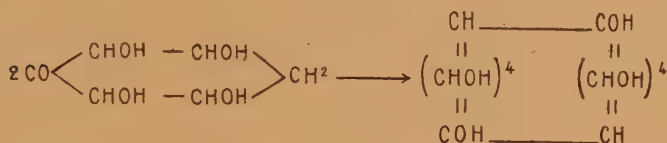
L'hydrolyse acide de la cellulose conduisant en dernier lieu au d. glucose, les savants ont été amenés à rechercher des formules de constitution comprenant des restes d'hexoses.

(22) Cf. POLANIY, *Naturwiss* (1921), p. 288; R. O. HERZOG et W. JANCKE, *Zeit. angew. Chem.*, t. 34, p. 385 (1921).

CROSS et BEVAN (23) proposent la formule suivante :



qui par condensation donne une molécule complexe du genre :



Elle confirme l'opinion des auteurs (24) qu'il est possible d'obtenir des dérivés tétraacétylés, en même temps qu'elle explique la formation d'acides oxalique, tartrique (25), à l'exception de l'acide saccharique, par oxydation nitrique. Elle permet, enfin, de comprendre l'obtention de l' ω bromométhylfurfuraldéhyde lorsque l'on traite la cellulose par l'acide bromhydrique en présence de chloroforme, comme l'ont observé FENTON et GOSTLING (26). CROSS et BEVAN croyaient, en effet, que cette dernière réaction impliquait l'existence de groupements cétoniques dans la molécule. HIBBERT et HILL (27), obtenant l' ω bromométhylfurfuraldéhyde par action de H Br sec sur le dextrose vont à l'encontre de cette idée.

VIGNON (28), se basant sur le fait que la nitration ne

(23) CROSS et BEVAN, *Jour. of the Chem. Soc.* (1901), vol. 79, 1^{re} partie.

(24) CROSS et BEVAN, *Researches on Cellulose*, t. 1, p. 38.

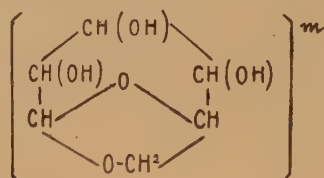
(25) V. FABER et TOLLENS, *Berichte* (1899), t. 32, p. 2595.

(26) FENTON et GOSTLING, *Journ. Chem. Soc.* (1898), t. 73, p. 554 ; (1899), t. 75, p. 423 ; (1901), t. 79, p. 361.

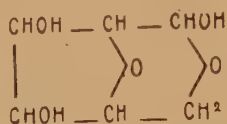
(27) HIBBERT et HILL, *Journ. Americ. Chem. Soc.* (1923) t. 45, p. 176.

(28) VIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 599 (1899) ; *C. Rendus*, t. 127, p. 873 (1898).

conduit pas à des dérivés plus nitrés que la trinitrocellulose, donne le schéma



La formule de GREEN (29) contient aussi 3 groupements hydroxyles



Les deux derniers schémas ne montrent que trois OH alcooliques et ne s'accordent pas avec celui, déjà cité, de CROSS et BEVAN qui en possède quatre. Mais GREEN et PERKIN (30), par acétylation de la viscose, ne peuvent dépasser le triacétate : fait qui ôte une grande partie de sa valeur à la formule de CROSS et BEVAN.

L'enchaînement donné par GREEN a une réelle valeur. Il s'accorde notamment avec les faits suivants :

1° Par acétylation ou par nitration, on ne dépasse pas le triéther (par groupe en C⁶).

2° Par action de la soude, on a formation d'alcali-cellulose qui, traitée par l'eau, donne une cellulose hydratée plus aisément soluble dans le chlorure de zinc ou la liqueur de Schweitzer.

3° L'alcali-cellulose, traitée par le sulfure de carbone, donne un xanthogénate, que les acides décomposent avec formation de cellulose hydratée régénérée.

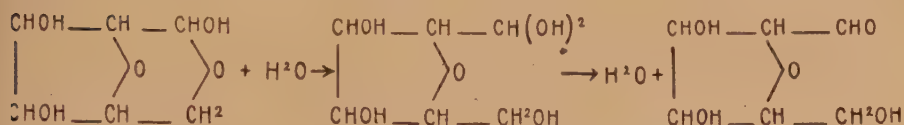
4° La cellulose ne donne ni phénylhydrazone, ni oxime. Ce qui prouve qu'elle ne renferme pas de groupes

(29) GREEN, *Zeitsch. Farb. und textil. Chem.* (1904), t. 45, p. 176.

(30) GREEN et PERKIN, *Journ. Chem. Soc.* (1906), t. 89, p. 811.

carbonyles libres. Ces groupements aldéhydiques ou cétoniques apparaissent par hydrolyse simple.

5° L'hydrolyse acide de la cellulose conduit au dextrose comme produit final. L'hydrolyse restreinte se passe d'après l'équation :

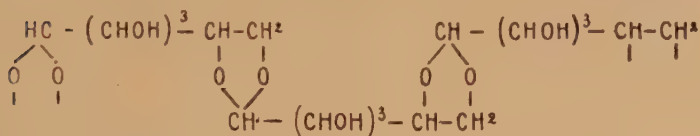


6° L'acide bromhydrique, en solution chloroformique, donne l' ω bromométhylfurfuraldéhyde.

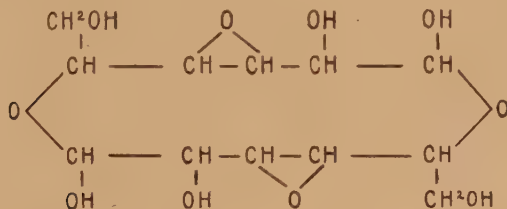
7° L'oxydation de la cellulose conduit à l'oxycellulose, à caractère nettement acide, qui donne du furfurol avec l'acide chlorhydrique concentré et les acides isosaccharique et dioxybutyrique par chauffage avec de la chaux vive.

SARAZIN (31) confirme la formule de GREEN.

TOLLENS (32) attribue le schéma suivant à la cellulose



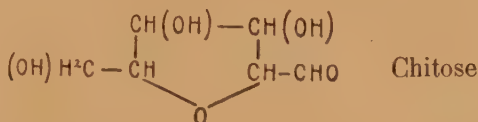
Alors que, pour BARTHÉLEMY, on aurait



(31) SARAZIN, *C. Rendus* (1918), t. 166, p. 38.

(32) TOLLENS, *Handbuch der Kohlenhydrate*. E. TREWENDT, Breslau (1895), 2^e partie, p. 252, voir aussi 3^e édition, BARTH, Leipzig (1914), p. 564.

acétolyse et le lévoglucosane par décomposition thermique (38). La formation des dérivés du furfurool impliquerait l'existence d'un reste chitose,



celle de l'octoacétate d' α cellobiose nécessiterait des restes α et β glucosiques et enfin celle de lévoglucosane prouverait la présence de résidus β glucosiques (39).

Les rendements en ces composés sont : 25 % pour l' ω bromométhylfurfurool (ce qui correspond à l'existence de 1/4 de la molécule de cellulose à l'état de reste chitose) ; environ 37 % (40) pour le cellobiose (ce qui correspond à 50 % de la cellulose à l'état de restes glucosiques α et β) ; 45 % pour le lévoglucosane (ce qui indique qu'un autre quart de la cellulose est à l'état de β glucose).

On peut donc résumer la composition de la cellulose comme suit :

Résidus β glucosiques	Résidus α glucosiques
Résidus β glucosiques	Restes chitosiques

(38) A. PICTET et SARAZIN, *C. Rendus* (1918), t. 166, p. 38 ; TANRET, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 2, p. 949.

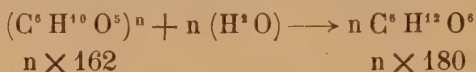
(39) Cf. KARRER, *Helv. chim. Acta*, t. 3, p. 258 (1920) ; A. PICTET, *ibid.*, t. 3, p. 649 (1920).

(40) OST, *Liebigs Ann.*, t. 398, p. 337-338 (1913).

Les idées de PICTET admettent, évidemment, que les produits obtenus préexistent dans la cellulose et ne subissent pas de transformation secondaire au cours de la réaction. De plus, d'autres auteurs ont obtenu des rendements différents de ceux indiqués ci-dessus. En particulier, par acétolyse, K. HESS et H. FRIESE (41) obtiennent régulièrement des rendements de 50 à 51 % en cellobiose. Enfin, K. HESS (42) met en doute la présence des restes de chitose.

Pour faciliter la compréhension des schémas plus récents proposés pour la cellulose, il est indispensable d'examiner avec plus de détails les rapports qui existent entre la cellulose et le glucose, d'une part, et la cellulose et le cellobiose, d'autre part.

On sait, depuis longtemps, que l'hydrolyse acide de la cellulose conduit au glucose d'après l'équation :



qui indique que, théoriquement, 100 gr. de cellulose doivent donner 111,1 gr. de glucose.

OST et WILKENING (43), dosant le glucose formé et par le polarimètre et par la liqueur de Fehling, obtiennent régulièrement plus de 100 gr. de glucose (113,5 dans un essai), ce qui confirme les rendements de 95 à 98 % obtenus par FLECHSING (44) et aussi ceux de WILLSTAETTER et ZECHMEISTER (45) (95 % par hydrolyse lente de la cellulose dissoute dans l'acide chlorhydrique à 41 %).

MONIER-WILLIAMS (46), hydrolysant la cellulose de coton par la méthode d'OST et WILKENING, isolent de la

(41) K. HESS et H. FRIESE, *Liebigs Ann.*, t. 456, p. 38 (1927).

(42) K. HESS, *Zeit. elek. Chem.*, t. 26, p. 234 (1920).

(43) OST et WILKENING, *Chem. Zeit.* (1910), t. 34, p. 461.

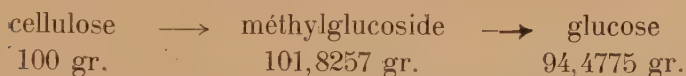
(44) FLECHSING, *Zeitsch. physiol. Chem.* (1883), t. 7, p. 523.

(45) WILLSTAETTER et ZECHMEISTER, *Berichte* (1913), t. 46, p. 2401.

(46) MONIER-WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* (1921), t. 119, p. 803.

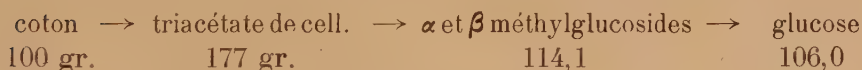
solution 91 % de la quantité de glucose théorique à l'état cristallisé pur.

IRVINE et SOUTAR (47) attaquent le coton par un mélange d'anhydride acétique, d'acide acétique et d'acide sulfurique. L'hydrolyse est faite en même temps qu'une méthylation par l'alcool méthylique à 0,5 % d'acide chlorhydrique. Le méthylglucose formé, que l'on peut d'ailleurs transformer en glucose, est obtenu à l'état cristallin. Le résultat est le suivant :



soit un rendement de 85 % en méthylglucoside cristallisé pur.

IRVINE et HIRST (48) font la même réaction en employant la méthode d'acétylation de BARNETT (49) (acide acétique + anhydride acétique + Cl ou SO²) et réalisent la suite :



soit un rendement de 95,1 %.

Il est donc démontré que la cellulose peut être transformée intégralement en glucose.

L'examen du cellobiose apporte également de la lumière sur la constitution de la cellulose. Le cellobiose, isolé en premier lieu sous forme de son octoacétate par FRANCHIMONT et étudié par MAQUENNE et GOLDWIN (50), est exactement à la cellulose ce que le maltose est à l'amidon. PRINGSHEIM (51) l'obtient, par exemple, dans l'action

(47) IRVINE et SOUTAR, *J. Chem. Soc.* (1920), t. 117, p. 1849.

(48) IRVINE et HIRST, *Journ. Chem. Soc.* (1922), t. 121, p. 1585 ; (1923), t. 123, p. 528 ; cf. K. HESS et A. WELTZIEN, *Liebigs Ann.*, t. 442, p. 46 (1925) ; K. HESS et PICHLMAYR, *Liebigs Ann.*, t. 450, p. 29 (1926).

(49) BARNETT, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 40, p. 8 (1921).

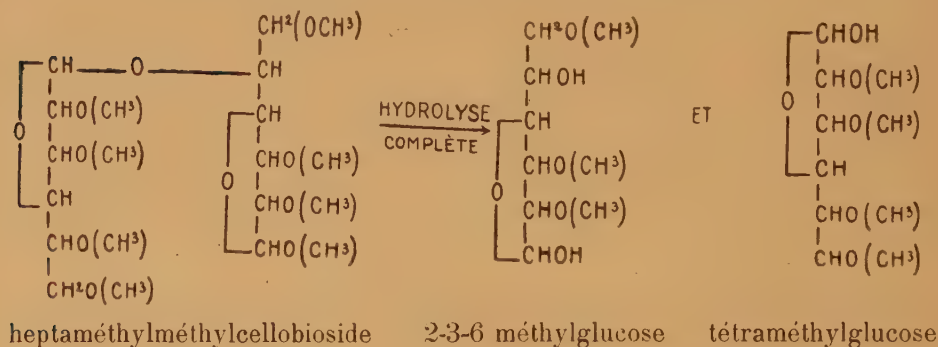
(50) MAQUENNE et GOLDWIN, *Bull. Soc. Chim.* (1904), t. 31 (3), p. 854

(51) PRINGSHEIM, *Zeitsch. physiol. Chem.* (1912), t. 78, p. 266.

des bactéries sur la cellulose. HAWORTH et HIRST (52) préparent l'octoacétate de cellobiose par action sur la cellulose du mélange acétosulfurique d'abord au-dessus de 20°, puis à 113°. Le produit de la réaction est jeté dans un grand excès d'eau froide : l'octoacétate de cellobiose précipite ; on le purifie alors à l'alcool. Le rendement varie entre 25 et 35 %. La saponification de ce composé par la potasse alcoolique donne le cellobiosate de potassium que l'on transforme en cellobiose par la méthode MAQUENNE.

Le cellobiosate de potasse, par méthylations successives au sulfate puis à l'iodure de méthyle, donne l'hexa puis l'heptaméthylméthylcellobiose $C_{12}H_{14}O^3(OCH_3)^8$. Ce composé, par hydrolyse chlorhydrique, donne des quantités égales de tétraméthylglucose et de triméthylglucose. Ce dernier est d'ailleurs identique à celui que DENHAM et WOODHOUSE (53) préparent à partir de la méthylcellulose.

Ces réactions peuvent se schématiser comme suit :



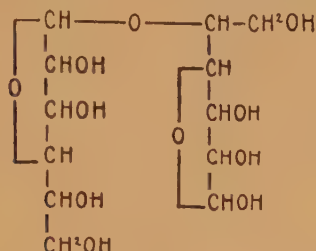
En ce qui concerne la constitution du 2-3-6 méthylglucose, nous renvoyons aux articles originaux (54).

(52) HAWORTH et HIRST, *Journ. Chem. Soc.* (1921), t. 119 p. 193.

(53) DENHAM et WOODHOUSE, *J. Chem. Soc.* (1914), t. 105, p. 2364.

(54) Voir DENHAM et WOODHOUSE, *J. Chem. Soc.* (1917), t. 111, p. 244 ; J.-C. IRVINE et E.-L. HIRST, *J. Chem. Soc.* (1922), t. 121, p. 1213 ; HAWORTH et LEITCH, *J. Chem. Soc.* (1919), t. 115, p. 811.

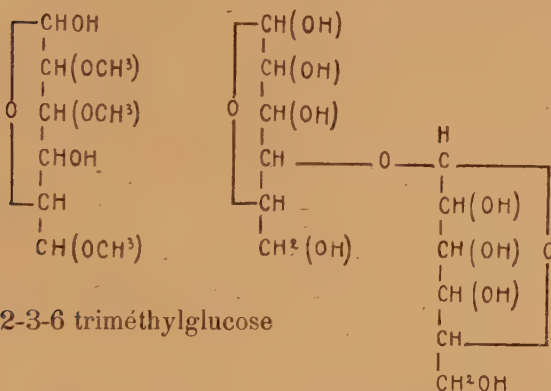
La molécule de cellulose doit donc contenir le complexe suivant qui correspond au cellobiose



cellobiose d'après
DENHAM et WOODHOUSE

BERGMANN (55), KARRER (56) confirment la formule précédente.

Des recherches plus récentes attribuent au 2-3-6 triméthylglucose et au cellobiose les constitutions suivantes :



2-3-6 triméthylglucose

cellobiose
d'après
HAWORTH,
CHARLTON,
PEAT
ZEMPLÉN

Pour ne pas donner trop d'étendue à ce chapitre, nous n'entreprendrons pas la discussion de ces formules. Nous renvoyons (57) aux articles originaux.

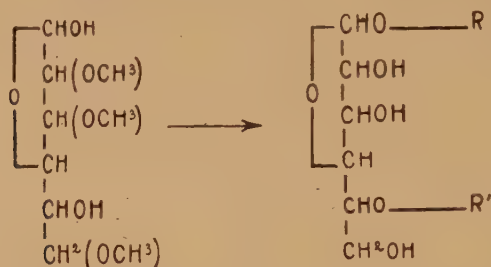
DENHAM, IRVINE et HIRST, DENHAM et WOODHOUSE, etc., montrent que le seul sucre capable de se former dans ces

(55) BERGMANN, *Naturwiss* (1921), t. 9, p. 308.

(56) KARRER, *Naturwiss* (1921), t. 9, p. 399.

(57) En ce qui concerne le 2-3-6 triméthylglucose, voir référ. (18). Pour la formule récente du cellobiose voir G. ZEMPLÉN, *Berichte*, t. 59, p. 1254 (1926) ; W. CHARLTON, W.-N. HAWORTH et SAINT-PEAT, *J. Chem. Soc.*, t. 128, p. 89 (1926).

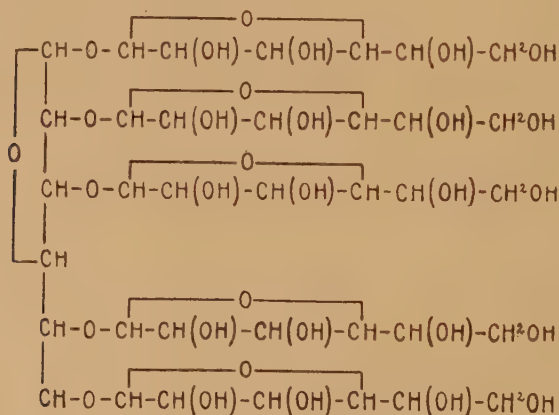
réactions est le 2-3-6 triméthylglucose. Dans ces conditions, il est permis d'affirmer que la molécule de cellulose contient un radical glucosique s'enchaînant dans la première et la cinquième position de la manière suivante :



2-3-6 triméthylglucose radical glucosique de la cellulose

Ces quelques notions étant exposées, examinons les formules basées sur les constatations précédentes.

HESS (58) donne une formule qui permet de ranger la cellulose parmi les glucosides.

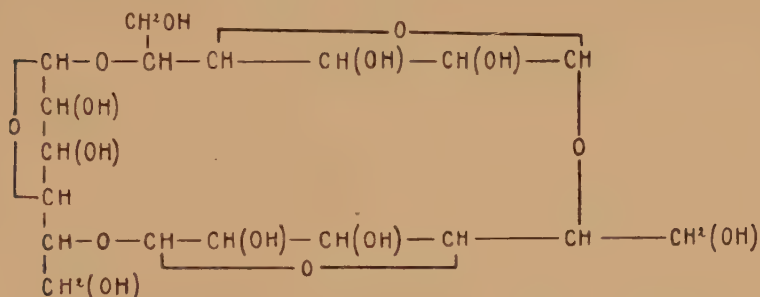


IRVINE et HIRST (59), se basant sur le fait qu'on ne connaît qu'un seul cellobiose (ces auteurs croyaient que.

(58) K. HESS, *Zeit. elek. Chem.* (1920), t. 26, p. 234.

(59) IRVINE et HIRST, *Journ. Chem. Soc.* (1923), t. 123, p. 521.

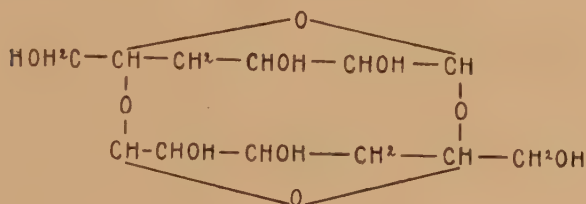
seul, le schéma de DENHAM et WOODHOUSE était possible, la formule nouvelle date de 1926) et que le rendement le plus élevé en ce composé est de 50-60 % de la cellulose mise en jeu, donnent l'expression suivante pour le plus petit élément possible de la cellulose :



Les arguments, invoqués par les auteurs, à l'appui de cette formule, sont :

- 1° La molécule de cellulose renferme le 1-5 anhydro-glucose, fait prouvé par DENHAM ;
- 2° Ce composé se trouve dans le cellobiose, élément de la molécule de cellulose (HAWORTH et HIRST) ;
- 3° Tous les radicaux glucosiques sont identiques entre eux.

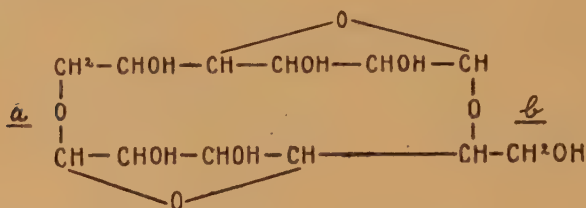
KARRER (60) a, lui aussi, proposé deux schémas de constitution pour la cellulose. Mais ils ne présentent pas les qualités de la formule d'IRVINE et HIRST.



La polymérisation se ferait par des valences secondaires, de puissance inhabituelle, laissant intacts les ponts d'oxygène.

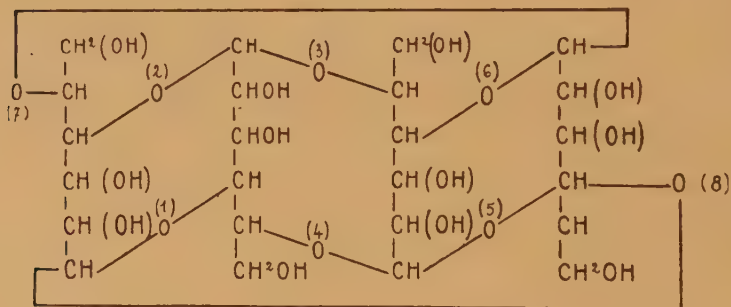
(60) KARRER, *Cellulosechemie*, t. 2, p. 127 (1921).

Plus tard, voulant tenir compte de la formation d'acéto 1-6 dibromoglucose à partir du cellosane, KARRER et SMIRNOW (61) indiquent, comme étant celui de la cellulose, l'assemblage suivant :



Mais la rupture vers les ponts d'oxygène *a* et *b* ne montre pas la formation de cellobiose. De plus, seulement la moitié du glucose pourrait être obtenue sous forme de 2-3-6 triméthylglucose : ce qui est contraire aux faits observés.

SCHORGER (62) cherche à représenter les microcristaux, à quatre radicaux glucosiques, mis en évidence par les rayons X.



Son schéma rend compte des faits suivants :

- 1° La molécule ne peut donner que du 2-3-6 triméthylglucose ;
- 2° Elle devrait pouvoir donner, par acétolyse, un ren-

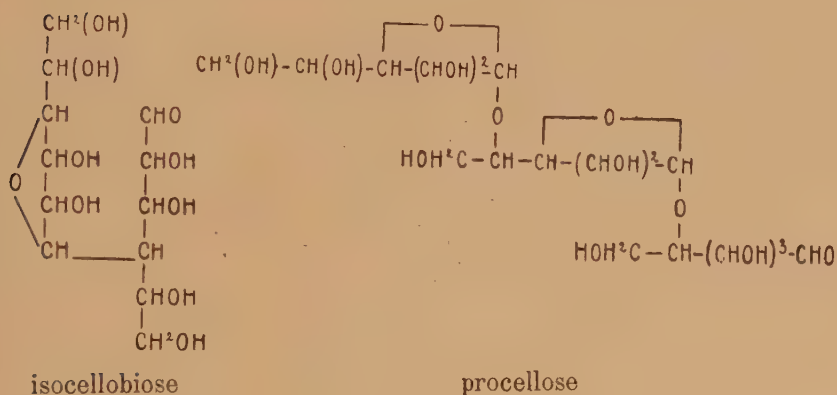
(61) KARRER et SMIRNOW, *Helvet. Chim. Acta*, t. 5, p. 187 (1922).

(62) SCHORGER, *Zeit. f. angew. Chem.*, t. 33, p. 100 (1920) ; *J. of ind and engin. Chem.*, t. 16, p. 1274 (1924).

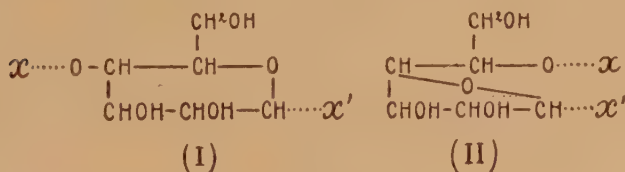
dement théorique en octoacétate de cellobiose ; mais cela est peu probable, car :

3° Elle peut donner un isomère du cellobiose.

La rupture en (1), (2), (4), (5), (6) donnerait le cellobiose, tandis que le même phénomène en (7), (8), (1), (3), (4) donnerait l'isocellobiose. D'ailleurs, l'isocellobiose d'OST (63) est, comme l'ont établi les travaux de BERTRAND (64), un mélange de cellobiose ou cellose et de procellose, ce dernier étant un trisaccharide de glucose.



HIBBERT (65) indique, pour la cellulose, une formule renfermant un des deux noyaux ci-dessous :



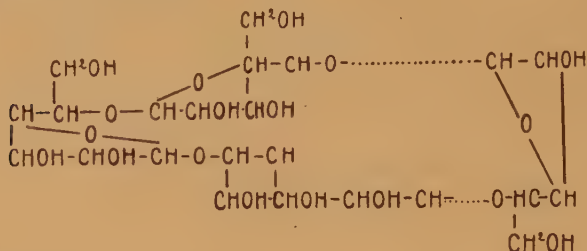
x et x' représentent les molécules additives.

(63) OST, *Zeit. angew. Chem.*, t. 33, p. 100 (1920) ; *Cellulosechem.*, t. 3, p. 25 (1922).

(64) BERTRAND, *C. Rendus*, t. 176, p. 1583 (1923) ; t. 177, p. 85 (1923). Voir aussi K. HESS, *Loc. cit.*, p. 509.

(65) HIBBERT, *J. ind. engin. Chem.*, t. 13, p. 334 à 342 (1921).

Les travaux récents s'accordent mieux avec (II), la cellulose pouvant être considérée comme un dextrose glucoside de glucose.

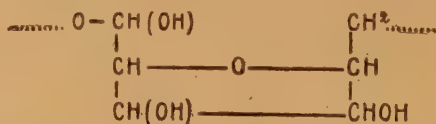


Cette formule explique, outre les réactions représentées par le schéma de GREEN, les faits suivants :

- 1° La production de dextrose et de cellobiose par hydrolyse de l'acétate de cellulose ;
- 2° La formation de lévoglucosane par action de la chaleur sur la cellulose ;
- 3° La formation d' ω hydroxyméthylfurfuröl par distillation.

BARY (66) attribue à la polymérisation les réactions incomplètes de la cellulose : l'affinité de l'ensemble est d'autant plus faible que la polymérisation est plus grande. Puisque les éthersels peuvent se former sans que la condensation change, les OH ne sont pas intéressés dans la polymérisation. Enfin, l'hydrolyse aux acides ne donnant des OH que là où il y a des liaisons libérées, la soudure doit se faire par un seul atome d'oxygène.

On peut représenter un élément par le schéma :

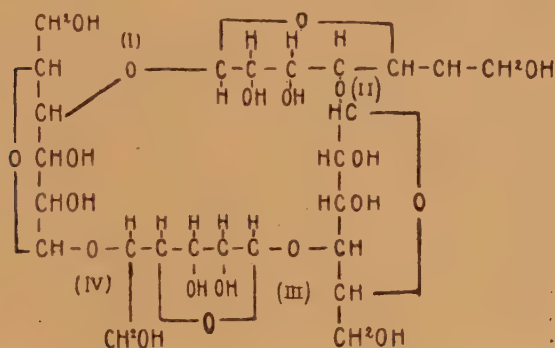


HARRY LE B. GRAY (67), s'appuyant, d'une part, sur le fait que les rayons X montrent que 4 restes glucosiques

(66) BARY, C. *Rendus*, t. 178, p. 1159 (1924), (1).

(67) HARRY LE B. GRAY, *Ind. Engin. Chem.*, t. 18, p. 811 (1926) ; *Russa*, juin 1927, p. 531.

(et aussi 1 et 2, HERZOG) se trouvent dans la molécule la plus simple de cellulose, d'autre part, sur le fait que ses expériences sur les xanthogénanilides cellulosiques ont mis en évidence un rapport 1 : 4 entre C S-S-NH-C⁶H⁵ et la cellulose et un OH différent des autres par groupe en C²⁴, établit la formule suivante :



La molécule comprend 4 résidus glucosiques dont 3 ont le noyau de l'oxyde d'amylène, le quatrième contenant celui de l'oxyde de butylène. Cette interprétation s'accorde avec les travaux de CHARLTON, HAWORTH et PEAT (68) et de HIRST (69).

D'autre part, l'hydrolyse en I, II, III et IV donne 4 molécules de glucose, pouvant être méthylées en 2-3-6 triméthylglucose d'IRVINE et HIRST. L'acétolyse en II et IV fournit intégralement l'octoacétate de cellobiose ; tandis qu'en I et III, elle donne les octoacétates de cellobiose et d'isocellobiose.

De bonne heure, les chercheurs s'étaient rendu compte que les composés cellulosiques, les fibres en particulier,

(68) CHARLTON, HAWORTH et PEAT, *Loc. cit.*

(69) HIRST, *J. Chem. Soc.*, t. 128, p. 350 (1926).

possédaient toutes les propriétés de la matière cristallisée (70).

Ces méthodes sont le point de départ des méthodes modernes d'investigation de la cellulose et, si les résultats obtenus ne trouvent pas toujours les savants d'accord, ils sont cependant la source de très précieuses indications.

Déjà, en 1810, MALUS avait constaté que les fibres cellulosiques jouissaient de la propriété de la biréfringence. Plus tard, NAGELI (71) conclut, de ses nombreuses recherches, que ces mêmes fibres sont constituées par des cristaux à biréfringence positive (indice de réfraction du rayon extraordinaire $>$ indice du rayon ordinaire). Au contraire, les fibres très fortement nitrées présentent une biréfringence négative : cette propriété disparaît complètement si la teneur en azote est de 11 %. DE CHARDONNET met à profit cette particularité pour suivre la nitration de la cellulose.

AMBRONN (72) étudie, avec beaucoup de soin, la biréfringence de la cellulose et montre que cette substance est constituée par des lamelles ou par des bâtonnets disposés parallèlement dans un milieu amorphe. Ceci s'accorde parfaitement avec les vues théoriques de WIENER (73). WIENER pensait qu'une substance isotrope peut présenter l'anisotropie optique quand elle est formée de lamelles ou de bâtonnets parallèles, dont la grandeur est du même ordre que la longueur d'onde de la lumière incidente. L'anisotropie est augmentée par une grande différence entre les indices de réfraction de la substance

(70) Cf. GILSON, *La cellule*, t. 9, p. 337 (1893) ; D.-S. JOHNSON, *Bota. gaz.*, t. 20, p. 16 (1895) ; E.-G. LOVE, *Journal New-York microsc.*, t. 10, p. 70 (1894).

(71) NAGELI, *Die Stärkekörner*. F. Schulthess, Zurich (1858) ; c. v. NAGELI et S. SCHENDENER, *Das Mikroskop*, 2^e édit., W. ENGELMANN, Leipzig (1877) ; c. v. NAGELI, *Theorie der Garung* R. Oldenbourg, München (1879), etc.

(72) AMBRONN, *Koll. Zeit.*, t. 6, p. 114 (1910) ; t. 13, p. 103, 200 (1913) ; t. 18, p. 80, 90, 273 (1916) ; t. 20, p. 173 (1917).

(73) WIENER, *Sitzungsberichte der Sächsischen Akad. der Wiss.*, n° du 19 juillet 1909 ; t. 32, n° 6 (1912).

bâtonnets et de la substance qui les sépare, et elle s'anule quand les indices ont la même valeur.

AMBRONN, trouvant, en outre, que la ramie a les propriétés d'un cristal biaxe positif, confirme les vues de NAGELI. Enfin, l'isotropie de la nitrocellulose à 11 % d'azote n'est qu'apparente, car la biréfringence ne s'anule pas en même temps pour toutes les longueurs d'onde.

MÖHRING (74) vérifie la théorie d'AMBRONN sur les fibres naturelles elles-mêmes.

DUCLAUX démontre que la biréfringence est bien naturelle et ne résulte pas d'un état de tension interne provenant du mode de formation des composés cellulosiques. Il constate, en effet, et dans tous les cas, une biréfringence uniaxe constante en examinant, à l'état sec ou gonflées de 35 % d'eau, des feuilles d'épaisseur bien déterminée de nitrocelluloses dénitrées au sulfure d'ammonium.

A. MÖHRING (75) observe que l'acétocellulose, à biréfringence négative, prend une biréfringence positive par désacétyleation.

L'étude de l'anisotropie des celluloses, source des théories micellaires de NAGELI, de AMBRONN, de v. EBNER (76), de FREY (77) ne permet cependant pas de pénétrer la nature de ces composés.

Il semble, au contraire, que la spectrographie des rayons X a fait faire un pas décisif aux recherches de la constitution du corps cristallisé que semble être la cellulose.

(74) MÖHRING, *Zeitsch. f. Wiss. u. industrie*, t. 1, p. 51, (1922) ; *Kolloidchem. Beih.*, t. 23, p. 162 (1926) ; *Cellulosechemie*, t. 7, p. 9, 9 janvier 1927.

(75) A. MÖHRING, *Zeitsch. f. Wiss. u. industrie*, t. 1, p. 70 (1922).

(76) v. EBNER, *Untersuchungen über die Ursachen der anisotropie organisierter Substanzen*, W. ENGELMANN, Leipzig (1882).

(77) FREY, *Der heutige Stand der micellartheorie* *Ber. d. deut. Botan. Gesell.*, t. 44, p. 564 (1926).

On sait tout le parti que BRAGG et DE BROGLIE ont tiré de cette méthode dans l'étude de la disposition des atomes dans les cristaux. Il a, par exemple, été possible de fixer à $1,50 \text{ \AA}$ la distance de deux atomes de carbone dans le diamant, distance qui, d'après WEINBERG et FAJANS, se retrouve pour les carbures des chaînes aliphatiques (78).

Résumons brièvement ce que l'on observe en faisant tomber les rayons Röntgen sur un cristal.

Un faisceau parallèle de rayons X, dont les longueurs d'onde sont d'un ordre de grandeur voisin des dimensions absolues des molécules, tombant sur une face bien dressée d'un cristal, subit une réflexion partielle. La matière cristalline comprend des plans équidistants, sur lesquels on a les mêmes phénomènes que sur la face plane précédente. Les rayons réfléchis, en raison de la différence des chemins parcourus, vont interférer et il y aura extinction, à moins que la différence des trajets effectués, pour aller d'un plan à un autre, ne soit un multiple de la longueur d'onde.

La distance d des plans successifs est reliée à l'angle d'incidence φ et à la longueur d'onde λ par la relation :

$$2d \sin \varphi = n \lambda \quad n = \text{nombre entier}$$

L'angle que font les rayons réfléchis avec les directions des rayons incidents, c'est-à-dire l'émergence θ , étant égal à 2φ , on a

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = n \lambda \quad \text{ou} \quad \sin \frac{\theta}{2} = \frac{n \lambda}{2d}$$

Si l'on néglige les valeurs de n supérieures à 1, il reste, pour chaque direction de face, une seule incidence possible φ pour avoir une émergence bien définie θ , fonction elle-même de la distance des plans réfléchissants. L'émergence est, en outre, reliée aux paramètres et aux indices par une relation de la forme :

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = K_{11} h_1^2 + K_{22} h_2^2 + K_{33} h_3^2 + 2 K_{23} h_2 h_3 + 2 K_{31} h_3 h_1 + 2 K_{12} h_1 h_2$$

(78) Cf. TRILLAT, *Ann. de phys.*, 1926.

dans laquelle h_1 , h_2 et h_3 sont les indices de la face et K des fonctions des paramètres.

SHERRER et DEBYE, en 1916, pour appliquer ces méthodes à des microcristaux, envoient un faisceau parallèle de rayons X sur la matière à examiner, finement broyée, et agglomérée sur un bâtonnet. Du fait que les cristaux peuvent occuper toutes les positions, il s'en trouve au moins un pour chaque série de plans d'indices h_1 , h_2 , h_3 , capable de donner la réflexion.

Comme le phénomène est de révolution autour de la direction du faisceau incident, pour chaque plan donnant la réflexion, on aura un cône de rayons réfléchis qui, par intersection avec une pellicule photographique, donne des arcs de courbes si celle-ci est cylindrique et des cercles concentriques si elle est plane. Les rayons r de ces cercles sont alors donnés par la relation $r = atg\ 2\theta$, a étant la distance du cristal à la plaque.

La mesure de la largeur des franges d'interférence peut donner, en outre, des renseignements très intéressants.

Les considérations précédentes ont été appliquées à l'étude des celluloses par DEBYE-SHERRER, HERZOG, KATZ, POLANIY, MARK, JANCKE, OTT, TRILLAT, etc. De leurs travaux résultent des indications très utiles, au milieu, malheureusement, d'une bibliographie confuse et contradictoire (79).

On emploie des rayons monochromatiques, comprenant surtout les raies $K\alpha$ dans le cas où les anticathodes sont constituées par du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) ou du chrome ($\lambda = 2,28 \text{ \AA}$).

HERZOG agglomère les fibres à examiner en une baguette de 0,5 mm d'épaisseur : le bâtonnet obtenu est alors soumis aux rayons X sous toutes les incidences.

(79) C'est pour cette raison que, dans ce qui suit, nous ne donnons que peu de références.

POLANIY emploie une fibre tendue sur une sorte de cadre. KATZ tend le filament à observer dans le collimateur qui limite le faisceau Röntgen.

TRILLAT (80), examinant dans ces conditions du coton, obtient des anneaux de Debye-Sherrer complets avec un renforcement pour certains angles (faserdiagramme). Il en conclut que le coton est constitué par des cristallites de cellulose, disposés d'une manière presque confuse, avec, cependant, une orientation privilégiée suivant l'axe de la fibre.

On retrouve le même diagramme pour toutes les fibres avec, cependant, des différences dans le degré d'orientation. Cette dernière est très régulière dans la ramie et inexistante pour la viscosse (HESS et KLASON).

HERZOG, à l'aide de la formule de BRAGG $n \lambda = 2d \sin \theta$, trouve que θ est le même pour toutes les fibres cellulosiques et pour tous les points d'interférence.

Le même auteur, s'appuyant sur les calculs de POLANIY relatifs aux faserdiagrammes, essaie de déterminer la maille élémentaire de la cellulose et de fixer les longueurs des trois arêtes du cristal. Il est possible de mesurer, avec une grande certitude, une des arêtes : la période d'identité dans le sens de la fibre est en effet de 10,38 Å (HERZOG).

Pour obtenir les deux autres, POLANIY et HERZOG admettent que le cristal élémentaire appartient au système rhombique (81) et relie l'émergence aux paramètres par la relation

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,031 h_1^2 + 0,03923 h_2^2 + 0,02275 h_3^2$$

(80) TRILLAT, *Revue générale des Colloïdes*, août-septembre 1928, p. 177.

(81) Voir la discussion du système cristallin dans l'article de MARK et MEYER, *Ber.* (1928), p. 593.

qui conduit à admettre pour la maille élémentaire les arêtes suivantes : (82)

$$a = 8,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$b = 7,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$c = 10,22 \cdot 10^{-8} \text{ cm (arête dans le sens de la fibre)}$$

et un volume $V = 684 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Nous avons déjà vu que du volume de la maille, on pouvait déduire que le plus simple élément cellulosique renferme quatre groupements glucosiques.

Un certain nombre de taches d'interférences concordent mal avec les valeurs déduites de la forme rhombique. W. JANCKE les attribue à des perturbations dues à la croissance des fibres. HERZOG pense que la cellulose renferme plus d'une substance cristallisée. Il est, en outre, vraisemblable que les cristallites sont enrobés d'une substance amorphe qui atténue la netteté du faserdiagramme.

F. MICHEEL et REICH (83) isolent, par acétolyse, de la cellulose purifiée à fond 0,2 à 0,3 % d'un produit gélatinieux insoluble donnant aux rayons X un diagramme différent de celui de la cellulose (84).

Si l'on soumet à l'action de lessives alcalines de la cellulose non tendue, le diagramme initial disparaît pour des concentrations identiques à celles qui correspondent aux brisures de la courbe de Wieweg, c'est-à-dire la formation des composés $(C^6 H^{10} O^5)^2 NaOH$ et $(C^6 H^{10} O^5) NaOH$.

KATZ (85) observe un résultat analogue avec la potasse

(82) Cf. LASSAL et ROLLAND, *Rev. gén. des mat. color.*, novembre 1928, p. 334 ; POLANIY, *Naturwissenschaften*, p. 288 et 337 (1921) ; HERZOG et JANCKE, *Zeit. angew. Chem.*, p. 386 (1921) ; et de très nombreux autres articles.

(83) F. MICHEEL et REICH, *Liebigs Ann. Chem.*, t. 450, p. 59 (1926) ; *Cellulosechemie*, t. 7, n° 1, p. 99, janvier 1927.

(84) Cf. J.-J. TRILLAT, *Revue générale des Colloïdes*, avril 1928.

(85) KATZ, *Cellulosechemie*, t. 6, n° 3, 22 mars 1925.

et la lithine, ce qui l'amène à admettre que les alcalis transforment la cellulose en un isomère.

HERZOG (86), admettant la maille à $4 \text{ C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5$, trouve que le corps élémentaire de l'hydracellulose est plus gros que celui de la cellulose initiale :

On a contraction de 3 % dans le sens de la longueur et augmentation des autres dimensions de sorte que les longueurs des arêtes et le volume de la maille qui étaient $a = 8,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $b = 7,78 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $c = 10,22 \times 10^{-8} \text{ cm}$,

$$V = 684 \times \overset{\circ}{\text{A}}^3$$

deviennent

$$a = 8,88 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad b = 8,05 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad c = 9,88 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

$$V = 706,1 \times \overset{\circ}{\text{A}}^3.$$

De plus, il est probable qu'il se produit, au cours de la mercerisation, un nouvel arrangement dans la maille élémentaire. HERZOG pense qu'il y a un décalage des groupements d'atomes de la maille, provoqué soit par déplacement des chaînes $\text{C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5$ les unes par rapport aux autres, soit par regroupement à l'intérieur du groupe $\text{C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5$.

GONELL confirme qu'il se produit, à côté du processus mécanique de contraction observé aux rayons X, un processus chimique, car les deux phénomènes se font avec des vitesses différentes.

Les diagrammes des acéto et nitrocelluloses, étudiés par HERZOG, JANCKE et NERAY-SCZABO, ne montrent que de faibles différences avec ceux de la cellulose initiale.

Les acides et les sels concentrés, sauf l'acide nitrique, ne modifient pas le réseau cristallin.

D'après HESS, la cellulose des fibres se présenterait de la manière suivante : à l'extérieur, une couche amorphe qui part par acétylation légère ; à l'intérieur, des cris-

(86) HERZOG, *J. phys. Chem.*, t. 30, p. 457 (1926).

taux allongés parallèlement à l'axe et isolables. La cellulose amorphe, qui reliait les cristaux, jouerait un rôle important dans les phénomènes de gonflement et de dispersion.

Cette conception est en accord avec les idées de DUCLAUX.

Le fait, que les rayons X ont montré, que le corps élémentaire renferme quatre restes glucosiques, n'autorise pas à admettre que la molécule de cellulose comprend quatre groupes $C^6H^{10}O^5$. En effet, il est parfaitement admissible que la molécule complète soit un agrégat de valences secondaires.

Mais, comme il est bien prouvé que la cellulose est formée d'éléments tous identiques entre eux, les formules en chaînes pour représenter ce composé sont remises à la mode, c'est le cas du schéma de FREUNDENBERG et E. BRAUN (87).

Tout récemment, MARK et K.-H. MEYER (88) ont proposé un schéma rendant bien compte des principales propriétés de la cellulose et qui semble avoir fait faire un pas considérable à ce sujet si important.

MARK et K.-H. MEYER, étudiant à fond la structure des cristallites de la cellulose des fibres naturelles, admettent qu'un cristallite est constitué par un faisceau de 40 à 60 chaînes parallèles, comportant chacune de 30 à 50 chaînons $C^6H^{10}O^5$. Dans une même chaîne, les chaînons de résidus glucosiques seraient soudés les uns aux autres, conformément au schéma ci-dessous : de telle sorte que les résidus glucosiques sont reliés solidement entre eux par les valences principales de l'oxygène, et leur rupture ne peut être provoquée que par une hydrolyse énergique,

(87) FREUNDENBERG et E. BRAUN, *Liebigs Ann.*, t. 460, p. 288 ; t. 461, p. 130 (1928) ; Cf. SPONSLER et DORE, *Colloid sympos. Monograph*, (1926), 1 c et STAUDINGER, *Berichte*, t. 59, p. 3019 (1926).

(88) MARK et K. MEYER, *Berichte*, t. 61, p. 593 (1928).

oxhydrides (OH), lorsque ceux-ci se présentent en regard les uns des autres dans deux chaînes voisines.

En raison du nombre des oxhydrides susceptibles de se relier et, bien que les liaisons soient fragiles, les chaînes du faisceau présentent, néanmoins, une certaine cohésion, donnant à l'ensemble une résistance notable. Toutes les valences secondaires des oxhydrides ne sont pas satisfaites et, en particulier, le cristallite présentera sur sa surface externe de nombreux (OH) libres et disponibles ; il en sera également de même, à l'intérieur du cristallite, lorsqu'un (OH) d'une chaîne ne se trouvera pas en regard d'un (OH) des autres chaînes, ou bien s'en trouvera trop éloigné. Alors que, dans les fibres naturelles, les cristallites sont accolés parallèlement les uns aux autres, dans le sens de la longueur de la fibre, et semblent même enrobés dans une matière amorphe, dans les fibres artificielles de viscose, les cristallites sont désorientés et allongés dans les directions quelconques, formant un ensemble moins cohérent que dans la fibre de coton par exemple. Il en résulte que, dans la viscose, les OH libres à la surface des cristallites et les cristallites eux-mêmes sont beaucoup plus accessibles que ceux du coton et c'est là qu'il faudrait chercher la cause de la plus grande sensibilité de la fibre de viscose vis-à-vis de l'eau et de tous les réactifs.

CHAPITRE II

Gonflement

C'est une remarque courante que certains corps, plongés dans des liquides ou même dans des vapeurs, fixent des quantités variables de ces liquides. Mais c'est seulement dans le cas où cette absorption est accompagnée d'un changement dans le volume du corps, que, comme l'indique FREUNDLICH (90), l'on a affaire à un gonflement véritable.

Ce fait est surtout observé dans le cas de substances à caractère nettement colloïdal au nombre desquelles on peut ranger les celluloses.

CHEVREUL en 1838 (91), PERSOZ en 1846 (92), BOLLEY en 1859 (93) signalent déjà que les fibres textiles sont des corps gonflables.

Les médecins font des constatations analogues dans leur domaine et, pour eux, les corps qui gonflent possèdent la propriété de « turgescence ». Les substances qui jouissent des propriétés de gonflement étant, suivant l'expression de Justin MUELLER et de SCHELL, des « turgoïdes ».

Les mêmes phénomènes sont observés dans de nombreuses branches de l'activité humaine, autres que les industries textiles et la physiologie, par exemple en ce qui concerne les peaux vertes et les cuirs. L. MEUNIER (94) expose, en détail, le cas du gonflement de la peau de tannerie. LÖB (95) fait l'étude critique des phénomènes de gonflement des gélatines.

(90) FREUNDLICH, *Kapillar Chemie*.

(91) CHEVREUL, *Cours de Chimie appliquée à la teinture* (1838).

(92) PERSOZ, *Traité de l'Impression*, Paris (1846).

(93) BOLLEY, *Färbetheorie*, Zurich (1859), cité par Justin MUELLER.

(94) L. MEUNIER, *Revue générale des Colloïdes*, p. 97, avril 1924.

(95) LÖB, *Les Protéines*, traduction de H. MOUTON, Paris (1924).

L'intérêt technique du gonflement des fibres textiles est considérable. Le gonflement est, en effet, accompagné de phénomènes moléculaires qui augmentent la surface active en écartant, en quelque sorte, les molécules simples. C'est ce qui explique pourquoi, par exemple, les fibres gonflées se teignent plus rapidement.

Les propriétés lyophiles auront donc une importance capitale pour beaucoup d'industries : teinture, impression, charge, apprêts... et, enfin, soies artificielles. Pour ces dernières, en particulier, on conçoit que les phénomènes de gonflement intéresseront, au premier chef, la pénétration des solvants dans la cellulose pour obtenir le passage de l'état gonflé à l'état dispersé.

Les travaux de ZACHARIAS (96), de SCHWALBE (97), de Justin MUELLER (98), de PELET-JOLIVET (99), de HALLER (100), de FREIBERGER (101) mettent en relief les relations qui existent entre les propriétés d'une fibre et son gonflement.

Enfin Justin MUELLER (*loc. citée*) s'applique à montrer l'importance des phénomènes de turgescence et propose de ranger les corps qui gonflent dans une classe à part, les « turgoïdes », car, pour lui, la turgescence ne peut s'expliquer par les lois générales de la chimie colloïdale.

Pour les fibres cellulosiques, en particulier, les variations de dimensions sont d'ailleurs différentes suivant les directions ; les orientations principales de ces variations sont voisines de celles de l'anisotropie optique. C'est ce que démontre le travail fondamental de NAGELI (102).

(96) ZACHARIAS, *Théorie der Färbeporgänge*, Berlin (1908), p. 272, 282, 301.

(97) SCHWALBE, *Färbetheorien*, p. 114 et 115.

(98) Justin MUELLER, *La Turgométrie*, DUNOD (1917). — *Koll. Zeit.*, t. 37, p. 239 (1925-2) ; *Revue générale des Colloïdes*, p. 2 (1924) ; *Chem. Zeit.*, p. 845 (1911) ; *T. I. B. A.*, octobre 1924, p. 877.

(99) PELET-JOLIVET, *Théorie des Färbeprozesses*, Dresde (1910).

(100) HALLER, *Melliand Textilberichte*, t. 6, p. 669 (1925).

(101) FREIBERGER, *Melliand Textilberichte*, p. 84 (1921).

(102) NAGELI, *Die Stärkekörner*, Zurich (1858) ; c. v. NAGELI et S. SCHWENDENER, *Das Mikroskop* ; c. v. NAGELI, *Theorie der Gärung*, München (1879).

Théorie du gonflement

En observant l'action de la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal sur la cellulose, on constate, d'abord, que cette dernière gonfle avant de se disperser. Le gonflement semble donc être une étape vers la dissolution.

Justin MUELLER (103) émet l'avis contraire. Pour lui, « les turgoïdes sont des solides... qui se gonflent, sous certaines conditions, sans se dissoudre ».

Il est probable que, dans la cellulose gonflée, il n'existe pas de combinaison chimique eau-cellulose, car, comme le montre STRACHAN (104), la tension de vapeur de la cellulose gonflée varie continuellement pendant le séchage. Nos résultats, en ce qui concerne les propriétés hygrométriques des soies artificielles, sont en parfait accord avec les conclusions de ce savant.

Comme le fait remarquer SCHORGER (105), les théories qui permettent d'expliquer le gonflement sont les suivantes :

a) *Théorie capillaire*. — Le gonflement serait dû au passage du liquide dans les petits pores de la cellulose. Explication, à notre avis, insuffisante ; acceptable, à la rigueur, dans le cas du coton, elle ne l'est plus dans celui des soies artificielles.

b) *Théorie osmotique*. — Le gonflement est dû à la différence de pression osmotique entre la solution interne et la solution externe.

c) *Théorie de la solution solide*. — KATZ (106) pense que les substances susceptibles de gonfler sont des liquides très refroidis, à très haute viscosité, et que le gonflement est une dissolution solide, formée par elles et le liquide de gonflement. Il vérifie, sur ces corps, les lois des solutions concentrées idéales.

103) Justin MUELLER, *Loc. cit.*

104) STRACHAN, *Proc. Brit. techn. Sect. London* (1926), 2^e partie ; *paper ind.*, mai 1926.

105) SCHORGER, *Chem. of cellul. and wood*, p. 202.

106) KATZ, *Kolloid Zeitschrift et Kolloid Beiheft* (1917-1918)

d) *Théorie de pression - diffusion* de PROCTER et WILSON (107), — Elle est basée sur la force de diffusion des ions du liquide de gonflement dans le gel. Elle ne permet pas d'expliquer le gonflement dans des liquides non ionisés comme les hydrocarbures.

BARY (108) émet l'hypothèse d'une dissolution du liquide dans le colloïde. Sous l'effet de la tension superficielle supposée négative, le liquide pénètre par diffusion dans la gelée. Plus tard (109), étudiant la vitesse du gonflement des substances colloïdales par les liquides, il trouve que sa théorie se vérifie mal. Cela semble prouver que le gonflement s'accompagne d'une dépolymérisation progressive du colloïde, en même temps que l'on a dissolution. La nécessité de leur solubilité dans le colloïde et de leur pouvoir de combinaison avec lui, expliquerait l'efficacité des liquides complexes comme agents de gonflement.

FISHER (110) croit que le degré de polymérisation est lié à la grosseur des particules et que le gonflement maximum correspond à un diamètre moyen des particules.

e) *Théorie de la répulsion électrostatique*. — TOLMAN et STEARN (111) supposent que les particules colloïdales possèdent une charge de même signe et que, par suite, elles se repoussent électrostatiquement ; les dimensions augmentent et on a imbibition par la solution.

Aucune de ces théories ne donne pleinement satisfaction. On a cherché à pénétrer, expérimentalement, la nature intime du phénomène de gonflement.

(107) PROCTER et WILSON, *J. Chem. Society*, t. 105, p. 313 (1914) : t. 109, p. 307 (1916).

(108) *Les Colloïdes*, DUNOD, 1922).

(109) BARY, *Revue générale des Colloïdes*, novembre 1926, p. 322.

(110) FISHER, *J. americ. Chem. Soc.*, t. 41, p. 303 (1918).

(111) TOLMAN et STEARN, *J. americ. Chem. Soc.*, t. 41, p. 264 (1918).

KATZ (112) montre que le diagramme ROENTGEN de la cellulose ne change pas au cours du gonflement à l'eau. Il s'agirait donc d'un phénomène intermicellaire. Cette observation met en valeur les idées de c. v. NAGELI (113) qui admet que l'eau s'introduit entre les micelles simples et les écarte, tandis qu'elles s'enrobent d'une couche liquide.

KATZ (114) pense que les forces de Van der WAALS amènent les molécules d'eau à la surface de la cellulose et que cette attraction moléculaire est d'ordre électrique. La molécule d'eau serait un édifice dipolaire dans lequel l'hydrogène, d'une part, l'oxygène, d'autre part, agissent avec leur charge électrique propre. Dans ces conditions, la charge négative de la cellulose attirerait la charge positive de l'hydrogène du « dipole » de l'eau : d'où formation d'une couche liquide autour de la micelle.

L. MEUNIER et R. GUYOT (115), adoptant les vues de MARK et MEYER (116) sur la constitution de la cellulose, en arrivent à la conception suivante des phénomènes de gonflement et de dispersion de la cellulose :

1° GONFLEMENT DES FIBRES CELLULOSIQUES PAR L'EAU.

Si on compare le gonflement, dans l'eau distillée, d'une fibre de coton hydrophile, d'une part, et d'une fibre de viscose, d'autre part, on constate que le coton se gonfle beaucoup moins que la viscose.

Il n'est pas douteux que, dans les deux cas, ce gonflement est dû à la polarité accusée des fonctions alcooliques pour l'eau.

Cette polarité se manifeste évidemment, en premier lieu, par les oxhydrides (OH) libres de la surface des cristallites et elle aura, de ce fait, une activité plus

(112) KATZ, *Physikalische Zeitschrift*, p. 321 (1924).

(113) NAGELI, *Loc. cit.*

(114) KATZ, *Micellartheorie und Quellung der Zellulose*, addition à : *die Chemie der Zellulose und ihrer begleiter*, Leipzig 1928, p. 657.

(115) L. MEUNIER et R. GUYOT, *Revue générale des Colloïdes*, février 1929, p. 53.

(116) MARK et K.-H. MEYER, *Berichte*, t. 61, p. 593 (1928).

grande dans le cas de la viscosse que dans le cas du coton.

Le gonflement, dans l'eau, de ces fibres, à la température ordinaire, ne modifie pas la longueur de la fibre, mais augmente son diamètre ; autrement dit, les chaînes élémentaires du faisceau ne subissent certainement aucune modification dans le sens de la longueur. L'augmentation de diamètre des fibres sera due, tout d'abord, aux molécules d'eau qui s'intercalent entre les cristallites, attirées et retenues par la polarité des oxhydryles libres à la surface. Il est parfaitement admissible qu'en second lieu, il y ait pénétration de l'eau à l'intérieur du faisceau cristallite, les molécules d'eau étant attirées par la polarité des oxhydryles internes qui ne sont pas saturés par les oxhydryles appartenant à des chaînes voisines du faisceau ; cependant, les liaisons existant entre les chaînes du faisceau ne sont pas arrachées, mais seulement distendues.

Le gonflement par l'eau est donc fonction du nombre d'oxhydryles libres susceptibles d'être atteints par les molécules d'eau.

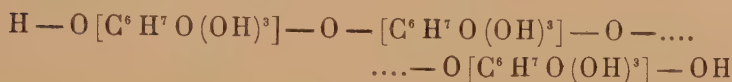
Si l'on considère une fibre cellulosique acétylée ou nitrée, il y a remplacement des groupements alcooliques fortement polaires (OH) par des groupements (O-COCH³) et (O-NO²) beaucoup moins polaires et l'expérience montre que le gonflement est immédiatement réduit.

Nous verrons, de même, dans la suite, que si l'on bloque les oxhydryles sous l'action du formol, par le sthénosage, le gonflement diminue progressivement au fur et à mesure que l'action du formol est plus accentuée.

2° DISPERSION COLLOIDALE AQUEUSE DE LA FIBRE CELLULOSIQUE.

Pour qu'il y ait dispersion colloïdale aqueuse de la cellulose, il faut qu'il y ait, tout d'abord, gonflement puis désagrégation du faisceau de cristallites et séparation des

chaînes constitutives. Les particules micellaires de la dispersion sont alors formées par les chaînes de résidus glucosiques, plus ou moins longues, provenant de cette désagrégation et elles sont de la forme :



étant entendu que les oxhydrides de la chaîne, ou, tout au moins, leur polarité vis-à-vis de l'eau, sont plus ou moins modifiés par le corps ayant déterminé la désintégration du faisceau.

Si, partant de l'eau pure, nous soumettons la fibre de viscose à l'action de solutions de soude de titre croissant, à la température ordinaire, on constate que le gonflement dépasse rapidement celui correspondant à l'eau pure ; il va en augmentant, jusqu'au moment où la viscose se disperse complètement dans la solution de soude (aux environs de 3 N), puis la concentration croissant encore, la dispersion diminue ; pour les solutions concentrées, la dispersion s'annule et il n'y a qu'un gonflement, supérieur cependant à celui de l'eau pure (mercerisation).

Comment expliquer la succession de ces différents phénomènes ?

Dans l'eau pure, les (OH) libres des chaînes cellulose exercent leur polarité vis-à-vis de l'eau, suivant le mécanisme que nous avons indiqué précédemment.

Dans les solutions de soude, fortement ionisées, les ions Na^+ sont fortement polaires vis-à-vis de l'eau et retiennent avec eux une gaine de molécules d'eau orientées ; dès lors, lorsque les $(\text{OH})^-$ libres de la cellulose attirent les ions Na^+ , ceux-ci entraînent, avec eux, les molécules d'eau qui les entourent et qui tendent à augmenter le gonflement.

Au début, les chaînes parallèles sont simplement éloignées les unes des autres par les molécules d'eau intercalées, mais il arrive un moment où leurs liaisons sont rompues les chaînes sont libérées, il y a dispersion colloïdale et c'est ce que l'on observe aux environs de la

concentration 3 N. Lorsque l'on passe aux solutions concentrées, il y a formation d'alcali-cellulose, c'est-à-dire transformation des (OH) en (ONa), mais alors les molécules d'eau présentes sont sollicitées, d'une part, par les groupements (ONa), et, d'autre part, par la solution sodique externe, dont l'action se fait d'autant plus sentir qu'elle est plus concentrée. On conçoit donc que le gonflement et la dispersion diminuent lorsque la concentration croît, pour les teneurs élevées en soude.

Mesure du gonflement

Nous avons déjà signalé que les propriétés des fibres textiles étaient en relation étroite avec les phénomènes de gonflement. Il s'ensuit que la mesure du gonflement présente une importance capitale.

Les moyens préconisés ne donnent que des résultats relatifs et leur grand nombre est la preuve des difficultés que l'on rencontre dans ce genre de déterminations.

SCHWALBE (117) utilise les méthodes d'absorption. Il suit la quantité de réactifs absorbée par immersion dans une liqueur titrée.

CLIBBENS et GEAKE étendent ces méthodes à l'absorption de colorants substantifs comme le bleu diamine ou le bleu de méthylène.

SCHWALBE et FELDMANN (118) déterminent un « nombre d'oxyde de fer » après immersion dans une solution d'un sel de ce métal.

Les mesures de viscosité permettent également de suivre le gonflement, comme le fait remarquer OSTWALD (119). Dans le cas de la solution de cellulose dans le réactif de Schweitzer, alors que FARROW et NEALE donnent une équation qui exprime les variations de viscosité

(117) SCHWALBE, *Paper* (1923), t. 31, n° 21, p. 7 à 10 et 23 à 25.

(118) SCHWALBE et FELDMANN, *Papier Fabrikant*, t. 23, p. 589 à 595 (1925).

(119) OSTWALD, *Pflüger archiv.*, t. 63, p. 586 (1905).

en fonction de la teneur en cellulose, JOYNER (120) étudie méthodiquement les facteurs susceptibles de modifier les résultats.

Les études de PIEST (121), de BAKER (122) de SCHWARZ (123), de CHANDELON et NISHIDA relient, de même, le gonflement à la viscosité dans le cas des nitrocelluloses.

Ces méthodiques viscosimétriques sont très délicates et très longues.

BEADLE et STEVENS (124) suivent le gonflement par la variation de conductivité électrique, valeur qui augmente rapidement avec le degré d'hydratation.

HERZBERG (125), R. AUERBACH (126), KARGER et E. SCHMID (127), H.-W. MORGAN et C.-E. LIBBY (128) mesurent le gonflement par la charge de rupture.

KATZ (129) et ROSENBOHM (130) montrent qu'il existe une relation entre la chaleur dégagée par le gonflement et le gonflement lui-même.

Les procédés les plus logiques sont ceux qui consistent à mesurer directement le gonflement soit en lisant l'augmentation de volume, soit en pesant le liquide absorbé.

FISHER (131) emploie la méthode des hauteurs de dépôt pour mesurer des variations de volume. Dans son application, on peut commettre des erreurs considérables.

(120) JOYNER, *Revue générale de l'industrie textile*, juin 1923, p. 21 à 27.

(121) PIEST, *Zeit. für angew. Chem.* (1911), t. 24, p. 968.

(122) BAKER, *J. Chem. Soc.* (1912), t. 101, p. 1409 à 1416 ; (1913) t. 103, p. 1653 à 1675.

(123) SCHWARZ, *Z. ch. ind. koll.* (1913), t. 12, p. 32 à 42.

(124) BEADLE et STEVENS, cité par SCHWALBE.

(125) HERZBERG, *Papierprüfung*, 6^e édition, SPRINGER, Berlin (1927).

(126) AUERBACH, *Koll. Zeit.*, t. 32, p. 369 (1923).

(127) KARGER et E. SCHMID, *Zeit. techn. phys.*, t. 6, p. 124 (1925).

(128) MORGAN et LIBBY, *Paper trade journ.*, vol. 85, n^{os} 19 et 20, novembre 1927.

(129) KATZ, *Loc. cit.*, p. 666, et *Koll. Beihefte*, t. 9, p. 64 (1914).

(130) ROSENBOHM, *Koll. Beihefte*, t. 6, p. 177 (1914).

(131) FISHER et MOORE, *Koll. Zeit.*, t. 5, p. 197 (1901).

REINKE (132) suit le gonflement par la variation de l'épaisseur d'une lamelle du corps à étudier. Les mouvements d'un piston qui repose sur la substance sont amplifiés par un simple jeu de leviers.

THIESSEN et CARIUS (133) rendent la méthode plus sensible. L'appareil de RANDALL et STICKNEY (134), utilisé par WILSON et GALLUN, est une jauge d'épaisseur à pression constante. Il présente l'inconvénient d'exiger de la matière à examiner une certaine résistance à l'écrasement.

J. MUELLER (135) construit un « turgomètre » qui enregistre les variations de longueur. OSTWALD (136) emploie également un mode opératoire reposant sur le même principe. COLLINS et WILLIAMS rendent la méthode plus sensible. En effet, on lit les déplacements d'un trait lumineux réfléchi par un petit miroir, relié lui-même à l'échantillon à examiner qui est soumis à une traction constante. En même temps, on suit les variations d'épaisseur au microscope.

POSJNAK (137) mesure des pressions de gonflement. L'application de ce procédé est délicate et peu pratique.

VON HAHN (138) mesure le volume du liquide dont on veut déterminer le pouvoir gonflant qui s'écoule, dans un temps donné, par un orifice percé dans le corps étudié. La section de l'orifice varie avec le gonflement et entraîne donc des débits variables.

H.-W. MORGAN et C.-E. LIBBY (139) mettent en suspension un poids bien déterminé de la matière à examiner dans un volume connu de l'agent gonflant. On jette le mélange sur une toile métallique et on mesure le volume

(132) REINKE, Cf. THIESSEN, *Koll. Zeit.*, t. 37, p. 406 (1925-2).

(133) THIESSEN et CARIUS, *Koll. Zeit.*, t. 36, p. 245 (1925).

(134) Cf. L. MEUNIER, *Loc. cit.*

(135) JUSTIN MUELLER, *Loc. cit.*

(136) OSTWALD, *Manipulations de chimie colloïdale*.

(137) POSJNAK, *Koll. Chem. Beihefte*, t. 3, p. 417 (1912).

(138) VON HAHN, *Koll. Zeit.*, t. 35, p. 215 (1924).

(139) H.-W. MORGAN et C.-E. LIBBY, *Loc. cit.*

de liquide écoulé, au bout d'un temps fixé. La quantité de liquide retenue donne une idée du gonflement.

Un des procédés les plus anciens, basé sur l'augmentation de poids, est dû à HOFMEISTER (140). La technique originale de ce savant est modifiée, dans des cas particuliers, par ZGISMONDY, STEVENSON, BACHMANN, Van BEMMELEN, etc...

Mais ce mode opératoire, très simple, présente l'inconvénient de compter dans le gonflement le poids du liquide retenu par capillarité par des substances poreuses.

La méthode de HOFMEISTER, modifiée par KNOEVENAGEL (141), a donné d'excellents résultats à L. MEUNIER et CHAMBARD (142) dans le cas des poudres de peau.

Plus récemment, L. MEUNIER et G. REY (143) ont mis au point, dans le cas de la laine, une méthode que nous proposons d'étudier avec quelques détails et d'étendre aux autres textiles.

Partie expérimentale

Etude systématique de la détermination du gonflement des fibres textiles usuelles par la méthode de centrifugation.

Lorsque l'on retire une fibre textile d'un liquide de gonflement, comme l'eau, elle renferme, outre son eau de gonflement, une quantité importante d'eau de capillarité. Cette dernière s'élimine, rapidement et presque totalement, par une centrifugation énergique, alors que l'eau de gonflement résiste parfaitement à l'action de la force centrifuge aussi élevée soit-elle.

(140) HOFMEISTER, *Archiv. f. exp. Path.*, t. 24, p. 247 (1888) et t. 27, p. 95 (1890).

(141) KNOEVENAGEL, *Kolloid Beihefte*, 1921, 1922, 1923...

(142) L. MEUNIER et CHAMBARD, *J. Soc. Leather Trade Chem.*, t. 9, p. 200 (1925).

(143) L. MEUNIER et G. REY, *Thèse* 1927, voir aussi L. MEUNIER, *C. Rendus*, 31 janvier 1907.

Dans ces conditions, le poids de la fibre centrifugée, diminué du poids de la fibre sèche, donne la valeur du gonflement. La pesée de la fibre gonflée peut se faire dans le tube de la centrifugeuse, lequel est fermé par un bouchon à fermeture hermétique. Le flottillon traité est disposé, dans le tube de l'appareil, sur un disque argenté perforé, reposant sur une douille métallique creuse, elle-même argentée, dans laquelle s'accumule l'eau de capillarité. En pesant le tube, d'abord avec le flottillon centrifugé, puis sans le flottillon, on obtient le poids gonflé sans transvasement.

Le résultat n'est pas modifié et la rapidité de l'opération considérablement accrue, en transvasant très vivement la fibre gonflée dans un pèse-filtre taré que l'on bouche immédiatement (144).

La centrifugeuse employée donnait un rayon moyen de giration utile de 9,5 cm et sa vitesse pouvait être réglée à volonté et avec précision à des vitesses comprises entre 1.600 et 10.500 tours par minute. L'appareil est maintenu ouvert pour éviter toute variation de température.

La méthode de mesure que nous venons d'indiquer est particulièrement rapide et sûre.

Nous nous sommes proposé de rechercher, pour les fibres les plus usuelles, comment variait le gonflement en fonction de la force centrifuge, d'une part, et de la durée de centrifugation, d'autre part.

Des flottillons de la fibre examinée, pesant environ 1 gr., sont immergés pendant 100 heures, à l'étuve à 25° C., dans 100 cc. d'eau distillée, de $P_H=5,8$, renfermés dans un récipient en pyrex. La mesure du gonflement est ensuite réalisée suivant la méthode indiquée.

Tous les essais sont faits en double et nous donnons, dans les tableaux qui suivent, la moyenne des résultats obtenus. La concordance, presque toujours insuffisante

(144) G. REY, *Thèse*, p. 103, Lyon (1927).

pour des vitesses inférieures à 2.700 tours-minute, est excellente aux régimes plus élevés.

Dans les deuxièmes colonnes des tableaux, nous avons indiqué le rapport des forces centrifuges correspondant à chacune des vitesses employées à celle qui est obtenue pour une vitesse de 1.600 tours (rayon de giration 9,5 cm.) et que nous avons prise, arbitrairement comme égale à 1.

Influence de l'intensité de la force centrifuge et de la durée de centrifugation sur la valeur trouvée pour le gonflement.

A. — Cas de la viscosse.

Matière première : trame viscosse écrue, 80 deniers, 12 brins.

VITESSE de centrifugation en tours-minute	RAPPORT des forces centrifuges	VALEURS OBTENUES pour le gonflement par centrifugation de :			
		5 minutes	10 minutes	15 minutes	25 minutes
1.600	1	124,9	121,3	119,5	117,4
2.620	2,6	103	102	99,8	98,4
3.400	4,5	97,1	96,8	95,6	95,4
4.320	7,3	94,3	92,2	91,3	89,5
5.800	13,2	90,8	89,2	89,4	88,6
7.200	20,3	87,8	87,9	86,3	85,7
10.500	43,3	82,2	»	»	»

B. — *Cas du coton non blanchi.*

VITESSE de centrifugation en tours minute	RAPPORT des forces centrifuges	VALEURS OBTENUES pour le gonflement par centrifugation de :			
		5 minutes	10 minutes	15 minutes	25 minutes
1.600	1	100,8	86,4	83,7	71,6
2.620	2,6	62,1	57,7	54,7	48,3
3.400	4,5	48,4	43,7	43,4	38,9
4.300	7,3	44	41,6	40	38,6
5.800	13,2	39,5	38,8	37,0	35,3
7.200	20,3	37,1	36,8	34,8	34,6
10 500	43,3	35,5	»	»	»

C. — *Cas de la soie d'acétate.*

VITESSE de centrifugation en tours-minute	RAPPORT des forces centrifuges	VALEURS OBTENUES pour le gonflement par centrifugation de :			
		5 minutes	10 minutes	15 minutes	20 minutes
1 600	1	41,2	39,3	37,0	36,2
2.620	2,6	31,7	30,8	30,3	30,2
3.400	4,5	29,1	27,7	27,2	26,5
4.320	7,3	27,8	26,4	23,5	22,7
5 800	13,2	25,7	24,3	23,9	22,1
7.200	20,3	25,2	23,4	22,7	22,2
10.500	43,3	22,7	»	»	»

D. — *Cas de la soie naturelle.*

Matière première : fibroïne obtenue par décreusage de soie grège jaune, suivi d'un rinçage à fond à l'eau distillée.

VITESSE de centrifugation en tours-minute	RAPPORT des forces centrifuges	VALEURS OBTENUES pour le gonflement par centrifugation de :			
		5 minutes	10 minutes	15 minutes	25 minutes
1.600	1	109,2	109,2	107,4	102,7
2.620	2,6	74,5	72	65,6	61,2
3.400	4,5	64,2	57,7	52,5	48,1
4.320	7,3	61,8	59,6	47,0	46,3
5.800	13,2	56,2	48,3	48,4	47,4
7.200	20,3	51,9	47,7	46,1	44,7
10.500	43,3	45,5	»	»	»

E. — *Cas de la laine.*

Matière première : laine blanchie, dégraissée au benzène, teneur en cendres 0,15 %.

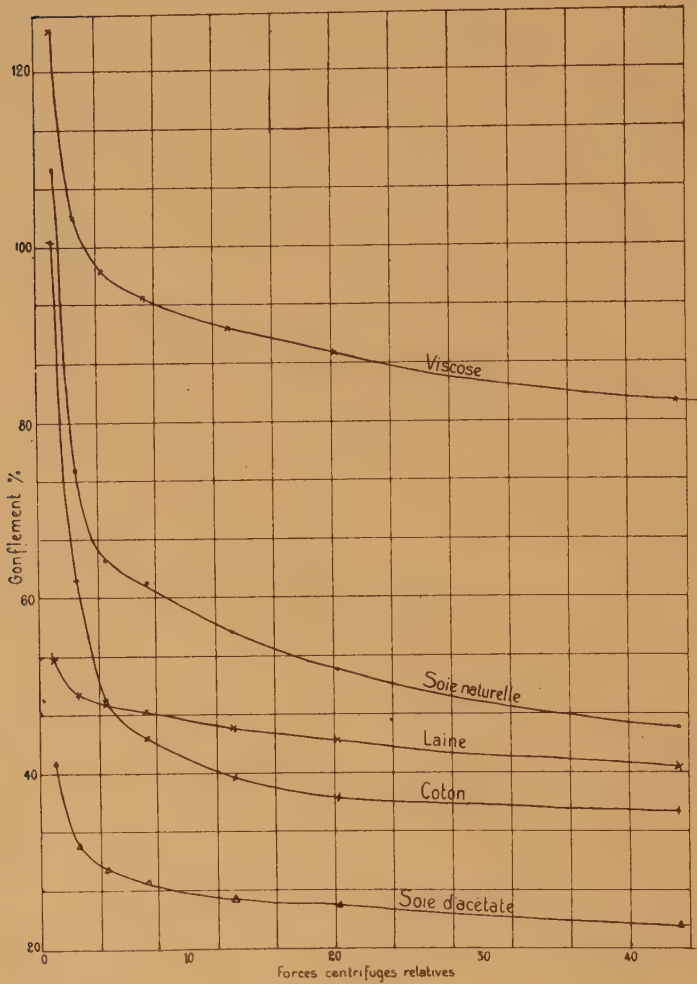
VITESSE de centrifugation en tours-minute	RAPPORT des forces centrifuges	VALEURS OBTENUES pour le gonflement par centrifugation de :			
		5 minutes	10 minutes	15 minutes	25 minutes
1.600	1	53,1	50,9	50,5	50,5
2.620	2,6	49,1	47,1	45,8	45,2
3.400	4,5	47,8	46,7	45,6	44,6
4.320	7,3	47,2	45,4	44,2	43,8
5.800	13,2	45,1	44,4	43,4	41,7
7.200	20,3	44,1	43,4	42,2	41,6
10.500	43,3	40,5	»	»	»

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les résultats obtenus pour les diverses fibres textiles, on constate que

la valeur trouvée pour le gonflement est d'autant plus faible que la vitesse de rotation et la durée de centrifugation sont plus grandes.

Nous avons porté sur les courbes suivantes les chiffres déterminés par des centrifugations de 5 minutes.

COURBES.



Il ressort de leur examen que la diminution de la valeur trouvée pour le gonflement, rapide pour les faibles vitesses, se ralentit considérablement pour les régimes élevés, de sorte que les courbes tendent à devenir parallèles à l'axe des abscisses. Et ce serait pour un parallélisme rigoureux que l'on aurait le gonflement en valeur absolue. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de réaliser les grandes vitesses nécessaires. Les résultats que nous indiquerons, dans la suite, n'auront qu'une valeur relative. A une même vitesse de rotation, réalisée dans la même centrifugeuse, les résultats obtenus pour une même fibre sont absolument comparatifs et donnent, sinon des valeurs absolues du gonflement, du moins des valeurs relatives largement suffisantes pour qu'on puisse en tirer des conclusions indiscutables dans leur ensemble.

Influence de la température sur le gonflement des fibres textiles.

Aucune indication n'est donnée, dans la littérature, sur l'influence de la température sur le gonflement. Nous nous sommes proposés de comparer les gonflements de quelques-unes des fibres les plus usuelles aux températures de 25° et de 55° C.

Le mode opératoire employé a été le suivant :

Mesure à 25° C. — Les flottilles de la fibre à examiner sont mis à gonfler pendant 100 heures, à l'étuve à 25°, dans 100 cc. d'eau distillée. Le gonflement est ensuite mesuré par centrifugation, à une vitesse convenable, pendant 10 minutes ; la centrifugeuse étant maintenue ouverte, la température de l'ensemble est de 25°. On obtient ainsi le gonflement à 25° C.

Mesure à 55°. — Même gonflement préalable, mais à l'étuve à 55°.

Lors de la détermination du gonflement, on met en marche la centrifugeuse en la maintenant fermée. Le

frottement de l'air sur les masses métalliques suffit pour porter l'ensemble vers 55°. On transvase alors rapidement la fibre gorgée d'eau, provenant du thermostat à 55°, dans le tube de la centrifugeuse que l'on referme aussitôt. On continue ensuite la mesure suivant le processus employé pour l'opération à 25°. On obtient ainsi la valeur du gonflement à 55°.

Nous indiquons dans le tableau suivant les résultats obtenus par une centrifugation de 10 minutes.

NATURE de la fibre	VITESSE de centrifugation en tours-minutes	MESURES A 25°			MESURES A 55°		
		Poids d'eau de gonflement	POIDS de FIBRE sèche	Gonflement %	Poids d'eau de gonflement	POIDS de FIBRE sèche	Gonflement %
Soie Viscose (80 deniers)	5.800	0,7787	0,8678	89,7	0,7962	0,9168	86,8
		0,792	0,884	89,6	0,8408	0,9742	86,3
Soie d'acétate	5.800	0,1565	0,640	24,4	0,0947	0,6383	14,8
		0,1882	0,7803	24,1	0,155	1,030	15,0
Coton non blanchi	7.200	0,270	0,733	36,8	0,1684	0,7676	21,9
		0,326	0,884	36,8	0,162	0,741	21,8
Soie naturelle	7.200	0,386	0,829	46,5	0,192	0,635	30,2
		0,2828	0,6182	45,7	0,246	0,792	31
Laine	7.200	0,530	1,219	43,4	0,4805	1,2225	39,3
		0,501	1,187	42,2	0,483	1,218	39,6

Ces résultats indiquent nettement qu'entre 25° et 55° C., le gonflement diminue quand la température s'élève (145). Lorsque l'on passe de 25° à 55°, la diminution, rapportée au gonflement à 25°, est de 3,4 % pour la viscose, de 38,4 % pour la soie d'acétate, de 40,7 % pour le coton, de 33,6 % pour la soie naturelle et de 7,9 % pour la laine.

Ce fait est tout d'abord surprenant : on sait, par

(145) Cf. O. FAUST, *Cellulosechemie*, t. 9, p. 74 (1928).

exemple, que, vers la température du bouillon, la laine devient plastique, se feutre aisément, et se teint bien : ces observations semblent être en faveur d'une élévation du gonflement avec la température.

Cependant, nous verrons que l'étude des propriétés hygrométriques des soies artificielles, c'est-à-dire de leur gonflement dans la vapeur d'eau, nous ont montré que la teneur en eau diminuait lorsque la température s'élevait : ce qui confirmerait les résultats expérimentaux précédents.

Il est d'ailleurs possible que l'allure du phénomène soit renversée pour des températures plus élevées. Signalons, par exemple, que, dans le cas du coton, URQUHART et WILLIAMS trouvent que, en atmosphère saturée, la teneur en eau d'humidité de cette fibre diminue pour des températures allant de 0° jusque vers 60°; par contre, pour des températures supérieures, le phénomène change brusquement de sens et la teneur en eau croît très rapidement avec la température.

Vitesse de gonflement des fibres textiles.

Des échantillons de 1 gramme de chacune des fibres étudiées sont immergés, vers 18-20°, dans 100 cc. d'eau distillée. Leur gonflement est mesuré par une centrifugation de 10 minutes à 7.200 tours (rayon de giration 9,5 cm.), à des intervalles de temps déterminés.

Nous avons eu les résultats suivants :

NATURE de la fibre	VALEURS OBSERVÉES POUR LE GONFLEMENT APRÈS					
	10 minutes	30 minutes	6 heures	24 heures	3 jours	21 jours
Viscose . .	84	84,6	84,4	86,4	86,8	87,6
Soie d'acétate.	22,2	22,8	23,3	»	24,5	26,2
Coton . . .	30,1	»	30,5	32,4	34,6	39,5
Soie naturelle.	38,7	»	39,9	40,0	40,7	49,3
Laine . . .	39,4	39,3	39,4	39,9	40,3	45,9

La fixation de l'eau est donc extrêmement rapide pendant les premières minutes, puis elle se ralentit considérablement. Il est donc difficile de préciser après quel temps on obtient le gonflement maximum.

Nos résultats ne sont pas en parfait accord avec ceux de C.-G. SCHWALBE (146) qui considère que, dans le cas du coton, des soies artificielles et des pâtes à papier, le gonflement maximum est atteint après 12 à 16 heures.

Influence du P_H sur le gonflement de la cellulose.

Peu d'auteurs, à notre connaissance, se sont attachés à rechercher l'influence de la concentration en ions hydrogène sur le gonflement de la cellulose.

On signale cependant que ce composé possède des propriétés amphotères.

Par exemple, E. OMAN (147) signale que la cellulose pure, lavée, diminue aussi bien l'acidité que l'alcalinité des solutions d'électrolytes et que l'état d'équilibre est obtenu presque aussitôt.

H. TAMIYA et N. ISHIUCHI (148) indiquent que ce caractère amphotérique explique pourquoi la cellulose accuse des différences de P_H aux indicateurs.

Mais c'est le mérite de HOWARD W. MORGAN et de C.-E. LIBBY (149) d'avoir cherché à exprimer en chiffres les différences relatées par les premiers auteurs. Ils trouvent que, dans le cas du coton, le gonflement est minimum pour $P_H=4$ à 4,5 et $P_H=10,5$. Il serait maximum pour des P_H voisins de 8,5. L'allure des courbes obtenues, tant par les mesures de résistance que par la détermination des quantités de liquide retenues après égouttage, varierait d'ailleurs avec les celluloses.

(146) SCHWALBE, *Papier Fabrik.*, t. 22, p. 403-404 (1924) ; *J. text. inst.*, vol. 16, p. A 262 (1925).

(147) E. OMAN, *Chem. abs.*, t. 21, p. 2793 (1927) ; *Papier Journalen*, t. 15, p. 91 à 96 (1927) ; p. 107 à 110 ; p. 116 à 120.

(148) H. TAMIYA et N. ISHIUCHI, *Acta Phytochim.* (1926), t. 2, p. 139 à 192 ; *Br. Chem. abs.* (1927), p. A 822.

(149) MORGAN et LIBBY, *Loc. cit.*

Nous avons pensé que l'excellente concordance des mesures de gonflement obtenue par la méthode de centrifugation nous permettrait de vérifier les résultats de MORGAN et LIBBY sur d'autres composés cellulosiques.

En outre, nous avons élargi considérablement le champ d'observations en opérant dans une zone allant de $P_H = -0,5$ à $P_H = 14$.

**A. — Influence du P_H sur le gonflement du papier-filtre
Schleicher et Schüll N° 590.**

Les liqueurs de trempage sont formées de solutions de P_H variable, composées d'acide chlorhydrique pur, d'une part, et de soude pure, d'autre part. La concentration en ions hydrogène a été déterminée au moyen du comparateur d'Hellige pour les valeurs de P_H 1,4 à 12. Nous avons calculé le P_H des solutions très acides ou très alcalines, d'après les résultats de l'analyse volumétrique.

En temps que matière première, nous nous sommes adressé à du papier filtre Schleicher et Schüll n° 590, lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, dont la teneur en cendres était de 0,00012 gr. pour un disque de 15 cm. de diamètre, pesant environ 1 gr.

On immerge pendant une heure, vers 18-20° C., un filtre dans 100 cc. de liqueur, de P_H connu, renfermés dans un récipient de pyrex.

Le gonflement est déterminé par une centrifugation de 10 minutes à 7.200 tours (rayon de giration 9,5 cm.); le poids sec de l'essai est enfin obtenu, à l'étuve électrique, à 105°.

Nous avons résumé dans le tableau qui suit les résultats obtenus. Les valeurs indiquées pour le P_H sont celles mesurées, à l'équilibre, dans les liqueurs de trempage.

PH à l'équilibre	POIDS de LIQUIDE de gonflement	POIDS de CELLULOSE séchée à 105°	GONFLEMENT %.
—0,5	0,512	0,9525	53,7
0	0,421	0,966	43,5
1	0,415	0,970	42,7
1,7	0,4275	0,9735	43,9
2,4	0,422	0,965	43,7
3,4	0,407	0,948	42,9
4,5	0,435	1,029	42,2
5,8	0,445	1,026	43,3
6,2	0,460	1,045	44,0
6,7	0,411	0,930	44,1
8,7	0,455	1,056	43,0
9,4	0,460	0,945	48,6
11,8	0,432	0,975	44,3
13	1,005	0,978	97,3
14	1,481	1,022	144,9

Une autre série d'essais, faite dans les mêmes conditions que la précédente, nous a donné des résultats identiques.

B. — Influence du PH sur le gonflement du papier-filtre Schleicher et Schüll N° 597.

Le mode opératoire employé est semblable en tous points à celui indiqué pour le papier Schleicher et Schüll n° 590. La matière première diffère seule : sa teneur en cendres est de 0,0022 gr. pour un filtre de 11 cm. de diamètre.

Voici quelles ont été nos mesures :

PH à l'équilibre	POIDS de LIQUIDE de gonflement	POIDS de CELLULOSE séchée à 105°	GONFLEMENT %.
—0,5	0,4817	0,805	59,8
0	0,3975	0,779	51,0
1	0,415	0,841	49,3
1,7	0,4315	0,8525	50,6
2,4	0,416	0,854	48,7
3,7	0,349	0,710	49,1
4,5	0,397	0,771	51,4
6,0	0,354	0,688	51,4
6,9	0,412	0,806	51,1
7,6	0,3745	0,749	50,0
8,9	0,367	0,717	51,1
10,9	0,359	0,7065	50,8
11,6	0,3615	0,696	51,9
13	0,565	0,667	84,7
14	1,122	0,892	125,8

C. — Influence du PH sur le gonflement de la viscose.

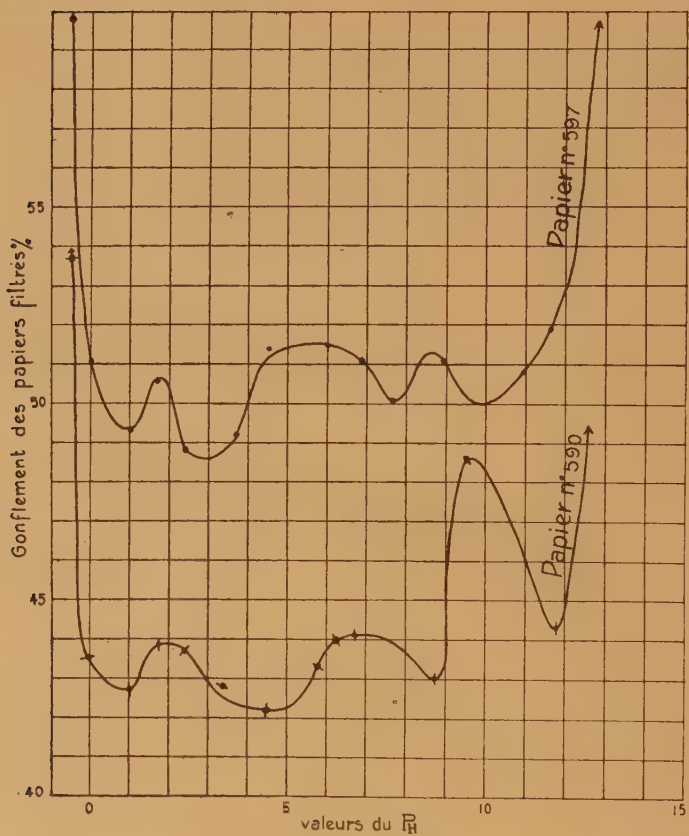
Nous avons soumis aux conditions expérimentales indiquées pour le papier Schleicher et Schüll n° 590, des flottillons de trame viscose écrue, 80 deniers, 12 brins.

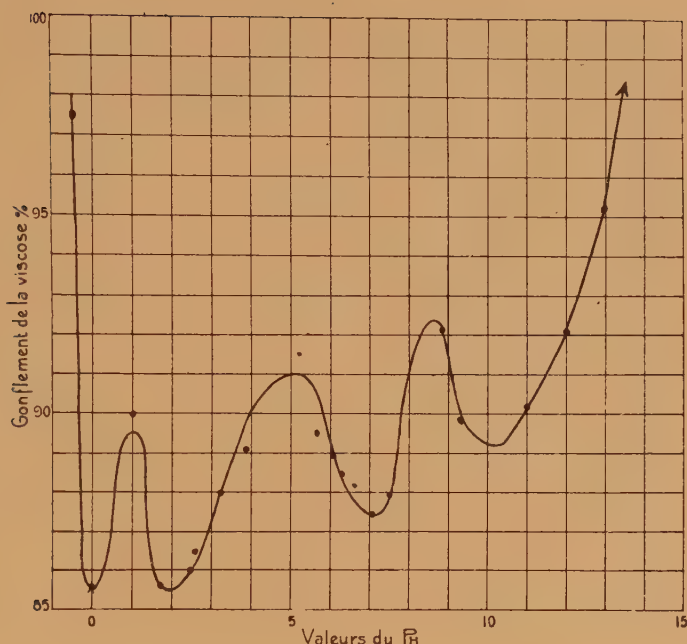
Nous avons obtenu les résultats suivants :

PH à l'équilibre	POIDS de LIQUIDE de gonflement	POIDS de SOIE séchée à 105°	GONFLEMENT %.
— 0,5	0,900	0,923	97,5
0	0,784	0,916	85,5
1	0,796	0,884	90,0
1,7	0,791	0,923	85,6
2,5	0,756	0,879	86,0
2,6	0,802	0,927	86,5
3,2	0,819	0,930	88,0
3,9	0,792	0,888	89,1
5,2	0,806	0,880	91,5
5,6	0,826	0,922	89,5
6,1	0,795	0,894	83,9
6,3	0,795	0,898	88,5
6,6	0,821	0,930	88,2
7,1	0,782	0,894	87,4
7,5	0,816	0,928	87,9
8,9	0,805	0,873	92,2
9,3	0,823	0,917	89,8
11	0,810	0,898	90,2
12	0,864	0,938	92,1
13	0,852	0,895	95,1
14	1,220	0,934	130,6

Les résultats des trois tableaux qui précèdent ont été rassemblés dans les courbes suivantes :

COURBES.





De leur examen on déduit que :

1° Le PH a une influence marquée sur le gonflement de la cellulose;

2° Dans le cas de la viscose, par exemple, on peut observer 4 minimums pour des valeurs du PH égales à 0, 2, 7 et 10, 2 et 3 maximums pour les PH 1, 5,2 et 8,5;

3° Les courbes obtenues dans le cas de la cellulose des papiers Schleicher ont la même allure que celle relative au cas de la viscose. Les phénomènes sont cependant moins accusés. En outre, les positions des minimums varient : les courbes subissant sensiblement une simple translation;

4° Il n'existe aucune différence marquée dans l'allure des courbes des papiers 590 et 597 : on peut en déduire que la teneur en cendres n'a pas d'influence sur le gonflement.

**Influence du P_H sur les propriétés hygrométriques
des soies viscoses.**

Il était intéressant de rechercher si la périodicité curieuse observée, en fonction du P_H , sur le gonflement de la cellulose se retrouvait pour un phénomène connexe : la teneur en eau d'humidité.

Nous avons effectué des expériences sur une soie viscosse 80 deniers, 12 brins, de même lot, portée à des P_H différents par des solutions tamponnées de soude et d'un acide volatil, l'acide chlorhydrique, d'une part, et de soude et d'un acide fixe, l'acide phosphorique, d'autre part. La zone de P_H examinée va de $P_H=1,5$ à $P_H=10,4$. Nous avons évité l'emploi de solutions trop fortement alcalines ou acides, pour nous mettre à l'abri d'altérations possibles.

Des flottillons de viscosse de 1 gr. ont été immergés 24 heures dans 100 cc. de liqueur tamponnée. Après une centrifugation, en tubes non bouchés, de 15 minutes à 3.250 tours (rayon de giration de 14,5 cm.), ils renferment, suivant le P_H , de 70 à 74 % de liquide. On les transvase alors dans des pèse-filtres tarés que l'on dispose dans une atmosphère donnant, à 30° C., une tension de vapeur d'eau de 9,471 mm. de mercure. Quand l'équilibre est atteint, on note le poids humide, puis on détermine le poids sec dans le vide sulfurique. On obtient alors facilement la teneur en eau de désorption. Pour plus de détails sur le mode opératoire, nous renvoyons au chapitre « Propriétés hygrométriques des soies artificielles ».

Dans les tableaux qui suivent, les valeurs indiquées pour le P_H correspondent à l'équilibre soie-solutions tamponnées.

A. — Désorption, dans une même atmosphère, de soie viscosée portée à des P_H différents donnés par les solutions d'acide chlorhydrique et de soude.

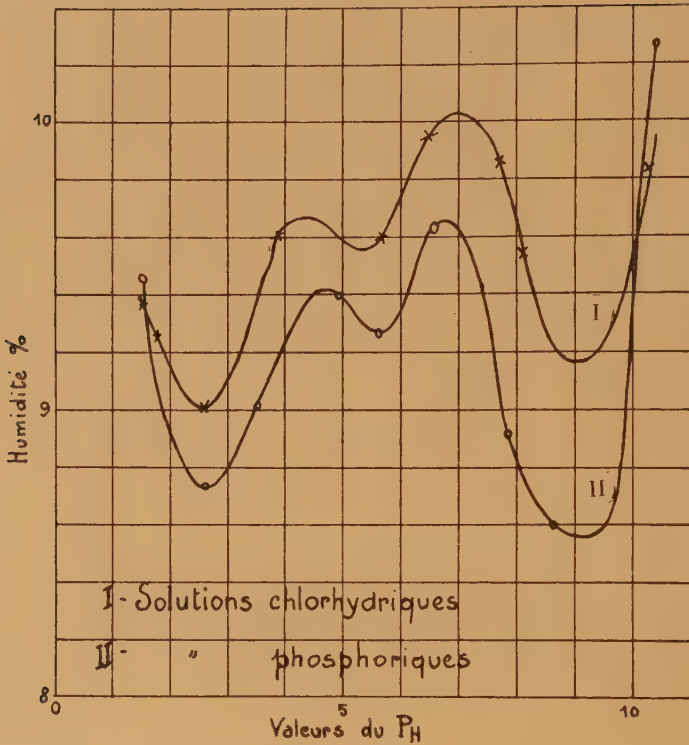
P_H à l'équilibre	POIDS D'EAU de désorption	POIDS de SOIE séchée dans le vide sec	EAU D'HUMIDITÉ %
1,6	0,0917	0,979	9,36
1,8	0,0787	0,8505	9,25
2,6	0,0762	0,8408	9,06
3,9	0,0923	0,9612	9,60
5,7	0,092	0,9592	9,59
6,5	0,1013	1,0175	9,95
7,7	0,0932	0,9448	9,86
8,1	0,0895	0,9370	9,55
10,2	0,0808	0,8215	9,83

B. — Désorption, dans une même atmosphère, de soie viscosée portée à des P_H différents donnés par les solutions d'acide phosphorique et de soude.

P_H à l'équilibre	POIDS D'EAU de désorption	POIDS DE SOIE séchée dans le vide sec	EAU D'HUMIDITÉ %
1,5	0,0915	0,9670	9,46
2,6	0,0795	0,9107	8,73
3,5	0,0912	1,008	9,04
4,9	0,0928	0,9895	9,39
5,6	0,092	0,9965	9,24
6,6	0,0933	0,9795	9,63
7,8	0,0842	0,944	8,91
8,6	0,0843	0,977	8,60
10,4	0,1128	1,0017	10,26

Les courbes suivantes, où nous avons porté en abscisses les valeurs du P_H à l'équilibre et en ordonnées les teneurs en eau de désorption de 100 gr. de soie comptée sèche, représentent l'allure du phénomène.

COURBES.



L'examen des courbes nous amène à conclure que :

1° On retrouve trois des minimums mis en évidence par la mesure du gonflement, le quatrième point singulier, observé pour des P_H voisins de 0, étant en dehors du champ d'expérience;

2° Les courbes ont la même allure que la solution tamponnée soit préparée avec un acide volatil ou avec un acide fixe ; seule varie, pour une même abscisse, la teneur en eau ;

3° Pour le gonflement de la viscosité, les minimums se trouvent pour les P_H 2, 7 et 10.2, alors que les propriétés hygrométriques les situent vers 2,7, 5,9, et 9,5.

Tout se passe comme si les points singuliers, observés dans l'étude des propriétés hygrométriques, se rapprochaient de la zone de neutralité.

A la vérité, il existe une erreur à la base de nos expériences. Les flottillons, qui renfermaient de 70 à 74 % de liquide d'essorage, n'en possèdent que 9 à 9,5 % à l'équilibre d'humidité. Suivant que l'on se trouve en région alcaline ou en région acide, les concentrations en alcali, d'une part, et en acide, d'autre part, iront en augmentant pendant la désorption et le P_H réel de la fibre s'éloignera donc de la neutralité d'environ 0,7 unité.

En tenant compte de cette observation, les minimums observés pour les teneurs en eau se trouvent vers $P_H=2$ et $P_H=10,2$, c'est-à-dire en excellente concordance avec ceux observés pour le gonflement. Par contre, nous ne nous expliquons pas pourquoi le minimum 7 du gonflement se trouve en 5,9 pour la teneur en eau.

Nous nous proposons de chercher ultérieurement à expliquer la périodicité remarquable que nous venons de signaler, les connaissances actuelles sur la cellulose ne permettant pas de prévoir théoriquement ces phénomènes.

CHAPITRE III

Propriétés hygroscopiques des Soies artificielles

Il est bien connu que les différentes variétés de soies artificielles présentent des propriétés hygroscopiques très différentes ; c'est ainsi, qu'en particulier, les fibres constituées par des éthers cellulosiques, comme l'acétocellulose, sont beaucoup moins hygrométriques que les fibres constituées par les différentes variétés de cellulose régénérée, comme la viscose par exemple.

D'autre part, comme nous le démontrerons plus loin, si, dans une fibre de cellulose régénérée, on bloque plus ou moins complètement les fonctions alcooliques libres par traitement à la formaldéhyde (sthénosage), les propriétés hygroscopiques s'atténuent, et cela d'une manière d'autant plus accentuée que l'action du formol est plus accusée.

Il semble donc, en première analyse, que les propriétés hygroscopiques des fibres artificielles soient en relation avec le nombre des fonctions alcooliques restées libres dans la molécule.

Si maintenant on compare l'hygrométrie de fibres cellulosiques régénérées par différents procédés, on constate encore une variation assez notable, suivant le mode de régénération : les soies dites « chardonnet », à cellulose régénérée du nitrate, sont parfois plus hygroscopiques que les viscoses, régénérées du xanthate.

Il est même possible d'aller plus loin et d'affirmer que toutes les fibres cellulosiques régénérées à partir d'un

même produit, comme le xanthate, ont des propriétés hygrométriques variables avec le mode opératoire de coagulation (nature du bain coagulant, température, finesse du bain coagulé, etc.).

Et enfin, en dernier lieu, l'hygroscopicité dans une même fibre varie avec le temps, en raison des modifications de structure et de nature que subit la substance de cette fibre, sous l'influence lente des traces de réactifs qu'elle a retenues, sous l'influence également de l'air, de la lumière et de l'eau.

On conçoit donc que le problème du conditionnement commercial des fibres artificielles soit particulièrement délicat ; il est étudié d'une manière très active dans les différentes « Conditions de Soies » depuis 1922, et a donné lieu à des travaux documentés qui ont été présentés par M. OERTLI, directeur de la Condition des Soies de Bâle, au Congrès européen de la Soie, à Paris, en 1925 ; par MM. TESTENOIRE et LEVRAT, directeurs de la Condition et du Laboratoire d'études des soies de Lyon (150) ; par M. BARONI, du Laboratoire de la Condition des Soies de Milan (151) ; enfin par M. E. BURLET, directeur général des Etablissements de la Chambre de commerce de Roubaix (152).

Ce dernier auteur considère qu'en raison des remarques qui précèdent, la fixation d'un taux officiel de « reprise » pour les soies artificielles est chose irréalisable et il préfère déterminer le poids « conditionné » par le poids du textile en équilibre dans des conditions standardisées d'humidité, de température et d'agitation de l'air extérieur.

Il nous a semblé utile de faire précéder nos résultats expérimentaux sur les soies artificielles de ceux déjà

(150) Rapport du Laboratoire d'Etudes de la Soie, 1924, p. 69.

(151) BARONI, *Relazione sul l'attività del Laborio di Milano*, 1919-1922.

(152) E. BURLET, *Russa*, 1927, p. 981.

acquis sur les textiles cellulosiques, en particulier le coton.

SCHLÖESING (153) suit la teneur en eau des cotons dans une gamme d'atmosphères, d'humidité relative comprise entre 0 et 1, aux températures de 12°, 24° et 35° C. Dans ces conditions, pour une tension de vapeur d'eau bien déterminée, la reprise décroît légèrement quand la température s'élève.

TROUTON (154) s'occupe du cas de la flanelle, tandis que MASSON et RICHARDS (155) observent des phénomènes d'hystérésis dans l'absorption de l'eau par le coton mais que, à tort, ils attribuent à des différences d'origine.

HARTSHORNE (156) s'attache à montrer l'influence de l'« histoire » du coton sur sa teneur en eau, bien qu'il s'agisse surtout des phénomènes de retard qu'affirme déjà RAKOWSKY (157).

SCHEURER (158), TRAVERS (159), MULLER (160), étudient les propriétés hygroscopiques des tissus.

Mais c'est le mérite d'Alexandre-Robert URQUHART et d'Alexander - Mitchell WILLIAMS (161) d'avoir mis en évidence, d'une manière très précise, les curieux phénomènes d'hystérésis déjà mentionnés. Dans une atmosphère donnée, la teneur en eau d'un coton est différente suivant que cette fibre est introduite dans cette atmosphère à l'état sec (absorption) ou à l'état humide (désorption). A l'équilibre, la teneur en eau de désorption est supérieure à la teneur en eau d'absorption.

Un chauffage préalable réduit l'hygroscopicité, tandis qu'un traitement à la soude augmente l'hystérésis. Enfin, dans la détermination du pourcentage d'humidité, on

(153) SCHLÖESING, *Comptes Rendus* (1893), t. 116, p. 808.

(154) TROUTON, *Proc. Roy. Soc.* (1906), t. A 77, p. 292.

(155) MASSON et RICHARDS, *Proc. Roy. Soc.* (1906), t. A 78, p. 412.

(156) HARTSHORNE, *Trans. Americ. Soc. Mech. eng.* (1917), t. 39, p. 1073.

(157) RAKOWSKY, *J. Russ. Phys. Soc.* (1915), t. 47, p. 18.

(158) SCHEURER, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* (1900), t. 70, p. 82 ; (1921), t. 87, p. 129 et 190.

(159) TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.* (1907), t. A 79, p. 204.

(160) MULLER, *J. Soc. Chem. Ind.* (1882), t. 1, p. 356.

(161) A.-R. URQUHART et A.-M. WILLIAMS, *J. textile institute*, vol. 15, mars 1924, p. T 138.

trouve un chiffre supérieur par séchage à l'étuve à 105° que par dessiccation dans le vide sec.

On a cherché à expliquer les phénomènes de retard observés sur le coton, et retrouvés par Van BEMMELEN (162) sur les gels inorganiques.

ZGISMONDY (163) considère que le coton est un gel colloïdal très desséché. Il admet, en outre, que lorsque l'eau est absorbée par les micelles, l'affinité moléculaire de l'ensemble diminue pour s'annuler à l'équilibre. De plus, l'eau adsorbée par les micelles peut s'assembler en colonnes capillaires dans les canaux de la fibre. Ces derniers, étant de diamètre différent, se videront (désorption) ou se rempliront (absorption) plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement. Des considérations analogues ont permis à URQUHART et WILLIAMS (164) d'attribuer un diamètre de $1,3 \times 10^{-8}$ cm aux canaux les plus petits du coton.

MERCER avait signalé depuis longtemps que le « coton mercerisé est plus lourd que le coton non mercerisé ».

SCHWALBE (165), HIGGINS (166), HUEBNER et WOSTON (167) montrent que l'hygrométrie du coton mercerisé croît avec la concentration de la solution mercerisante.

URQUHART et WILLIAMS (168) établissent qu'il y a parallélisme entre le gonflement et l'hygroscopicité. C'est ainsi

(162) Van BEMMELEN, *Zeit. anorg. Chem.* (1896), t. 13, p. 234.

(163) ZGISMONDY, *Kolloid. Chem.*, 3^e édition, p. 226-227.

(164) URQUHART et WILLIAMS, *J. textile institute*, vol. 15, septembre 1924, p. T 433.

(165) SCHWALBE, *Zeit. angew. Chem.* (1909), t. 22, p. 197.

(166) HIGGINS, *J. Soc. Chem. Ind.* (1909), t. 28, p. 188.

(167) HUEBNER et WOSTON, *J. Soc. Dyers and Colour* (1925), t. 41, p. 10 à 18.

(168) URQUHART et WILLIAMS, *J. textile institute*, vol 16, n° 6, juin 1925, p. T 155.

que des cotons mercerisés, possédant le même gonflement après traitement à la potasse à 28 %, d'une part, et à la soude à 15 %, d'autre part, accusent des teneurs en eau d'humidité identiques.

SCHLOESING (169), HARTSHORNE (170), WILSON et FUWA (171) constatent que, dans une atmosphère donnée, la teneur en eau décroît quand la température s'élève. Par contre, TROUTON et POOL (172) et SCHEURER (173) n'observent aucune différence, tout au moins jusqu'à 50° C.

URQUHART et WILLIAMS (174) trouvent que, pour une humidité constante, mais inférieure à 80 %, l'hygrométrie varie en raison inverse de la température. Cependant, pour des atmosphères très humides (> 80 %), la teneur en eau diminue jusqu'à 50° et croît rapidement au delà de cette température.

SCHLOESING (175) range les cotons dans l'ordre d'hygrométrie décroissante suivant : cotons indiens, cotons égyptiens, cotons américains. NAUMBERG (176) trouve que les cotons égyptiens et américains ont la même hygroscopticité. URQUHART et WILLIAMS (177) constatent qu'une purification, même partielle, atténue très fortement les différences observées sur les nombreuses variétés de coton.

SLATER (178) suit la vitesse d'absorption du coton par

(169) SCHLOESING, *Loc. cit.*

(170) HARTSHORNE, *Loc. cit.*

(171) WILSON et FUWA, *J. ind. eng. Chem.* (1922), t. 14, p. 913.

(172) TROUTON et POOL, *Proc. Roy. Soc.* (1906), t. A 77, p. 309.

(173) SCHEURER, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse* (1921), t. 87, p. 129.

(174) URQUHART et WILLIAMS, *J. textile institute*, vol. 15 décembre 1924, p. T 559.

(175) SCHLOESING, *Loc. cit.*

(176) NAUMBERG, *Trans. Nat. Assoc. Cotton Manuf.* (1916), t. 100, p. 385.

(177) URQUHART et WILLIAMS, *J. textile institute*, vol. 17, p. T. 38 (1926).

(178) SLATER, *J. textile institute* (1925), vol. 16, p. P. 53.

la conductivité électrique. Cette méthode, extrêmement sensible, permet de retrouver les phénomènes d'hystérésis.

THOMAS PEIRCE (179) prouve que les propriétés élastiques du coton sont modifiées par l'eau qu'il a absorbée. Pour une teneur constante en humidité, une élévation de température diminue la rigidité.

SCHEURER (180) compare les teneurs en eau du coton, de la soie et de la laine : dans une atmosphère de composition quelconque, les rapports des quantités d'eau d'humidité que retiennent ces fibres sont fixes.

LEVRAT (181), sur ces mêmes textiles, observe que l'hygrométrie à 100° est proportionnelle à ce qu'elle est à froid. Il considère, en outre, qu'il existe, pour chaque fibre, une capacité maxima d'absorption invariable, atteinte dans l'air saturé de vapeur d'eau aussi bien que dans la vapeur pure.

Dans le cas des fibres artificielles, nous ne trouvons pas l'abondante littérature des textiles cellulosiques naturels.

LA CONDITION DES SOIES DE LYON (182) étudie l'hygroscopicité de la viscose dans les atmosphères dont l'état hygrométrique varie de 40 à 60 : les teneurs en eau s'élèvent, avec la saturation de 9,6 % à 11,6 % et croissent pour une même atmosphère, quand la température augmente (10,4 % à 15° et 11 % à 17°).

OERTLI conditionne les soies artificielles en déterminant le poids « absolu ».

(179) THOMAS PEIRCE, *J. textile institute* (1924), vol. 15, p. T. 501.

(180) SCHEURER, *Laboratoire d'études de la soie* (1919-1923), vol. 16, p. 20 [cf. vol. 10 (1899-1900)].

(181) LEVRAT, *Laboratoire d'études de la soie* (1919-1923), vol. 16, p. 19.

(182) CONDITION DES SOIES DE LYON, *T. I. B. A.* (1924), septembre, p. 833

Et. BURLET (183) montre que cette détermination n'indique pas les caractéristiques exactes de la fibre. Il propose de rechercher le « poids loyal marchand » ou « poids normal » dans une atmosphère « normale » dont il donne la définition suivante :

« C'est une atmosphère dont l'air est à la température de 18° C., à l'humidité de 65 %, pour une pression barométrique de 760 mm. »

La reprise d'humidité, dans une même atmosphère, croît avec le temps. En atmosphère normale, elle passe, de 10 % au début, à 12 % après quatre mois et 15 % après un an, taux auquel elle semble se maintenir.

Pour M. BURLET, l'eau absorbée est surtout à l'état d'eau de surface, l'absorption profonde n'étant qu'une très faible partie de la quantité d'eau totale.

Enfin la vitesse de reprise dépend de l'humidité relative et de l'agitation de l'air, de la température et de la pression barométrique.

Nos recherches expérimentales ont porté sur des soies artificielles dérivant de la viscose, sur des fibres de cellulose régénérées de la solution de Schweitzer ou du nitrate et enfin sur les soies d'acéto-cellulose.

PROPRIÉTÉS DES FIBRES ARTIFICIELLES DÉRIVANT DE LA VISCOSE

Nous avons repris l'étude des propriétés hygrométriques de la viscose fournie par une même fabrication (trame viscose 80 deniers, 12 brins) et nous avons examiné :

1° L'absorption et la désorption isothermes de l'eau dans la viscose de fabrication normale (184).

(183) Et. BURLET, *Loc. cit.*

(184) Nous verrons plus loin les restrictions qu'il y a lieu de faire au sujet des différences entre l'absorption et la désorption. Il semble, en effet, qu'à l'équilibre absolu d'humidité l'hystérésis n'existe plus ; mais cette mise en équilibre étant très lente, nous admettons qu'en pratique on doit tenir compte de ces différences.

2° Les courbes de désorption de la viscose à différentes températures.

3° L'influence du temps sur la reprise de l'eau.

4° L'influence de la température sur la vitesse d'absorption de l'humidité.

5° L'absorption et la désorption isothermes de l'eau dans la viscose préalablement chauffée pendant quinze heures à la température de 105° et l'influence de la température et de la durée du chauffage sur les propriétés hygroscopiques, de gonflement, de teinture par les colorants substantifs, de résistance à la traction et d'élasticité.

Dans un autre groupe d'expériences, nous nous sommes occupé :

1° De l'absorption et de la désorption isothermes de l'eau et de la reprise de l'humidité à diverses températures d'une viscose à brins très fins type « super » (80 deniers, 25 brins) ;

2° De l'absorption et de la désorption isothermes de l'eau et de la reprise de l'humidité à diverses températures d'une viscose à brins creux type « Celta ».

Absorption et désorption isothermes de l'eau dans la viscose de fabrication normale.

Les remarquables travaux effectués sur le coton par A.-R. URQUHART et A.-M. WILLIAMS (185) ont confirmé que l'humidité prise par cette fibre dans une atmosphère donnée est plus grande par désorption que par absorption.

Nous avons repris l'étude de cette question dans le cas de la viscose, dans le but de vérifier si, comme pour le coton, il existait un phénomène d'hystérésis et quelle était son importance.

(185) A.-R. URQUHART et A.-M. WILLIAMS, *Loc. cit.*

Les atmosphères, d'état hygrométrique croissant, ont été réalisées dans des vases du type exsiccateur, à fermeture hermétique, contenant de l'acide sulfurique additionné de quantités croissantes d'eau. La tension de la vapeur dans ces vases, à une température donnée, a été fournie par les tables de REGNAULT. La viscose, en petits flottillons de 1 gr. environ, était disposée dans un pèse-filtre (taré avec son couvercle), maintenu ouvert dans l'exsiccateur et fermé seulement au moment des pesées. Les poids ont été considérés comme constants, lorsque deux pesées, pratiquées à vingt-quatre heures d'intervalle, ne donnaient qu'une différence inférieure ou égale à 0,0005 gr. Les expériences ont été faites en maintenant les exsiccateurs au thermostat à 30° centigrade.

1° *Cas de l'absorption.* — Les flottillons de viscose ont été placés chacun dans leur pèse-filtre taré, séchés dans le vide sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant et pesés après rentrée d'air sec. On obtient ainsi leur poids dans le vide sec (P_{vs}).

Ils ont été ensuite disposés chacun dans une atmosphère d'état hygrométrique déterminé, où ils ont été maintenus quinze jours à 30° avant de commencer à vérifier la constance de leur poids, ce qui a demandé environ huit jours. On obtient ainsi leur poids humide (P_h).

Ils sont enfin portés à l'étuve à 105° C. jusqu'à poids constant, ce qui fournit leur poids sec à 105°, soit (P_{105}).

On a calculé alors, pour chaque expérience:

$$\frac{(P_h - P_{vs}) 100}{P_{vs}} = \text{teneur en eau, déterminée par le vide sec ;}$$

$$\frac{(P_h - P_{105}) 100}{P_{105}} = \text{teneur en eau déterminée par l'étuve à 105°.}$$

2° *Cas de désorption.* — Les flottillons ont été d'abord saturés d'eau par immersion dans l'eau distillée pendant

vingt-quatre heures, puis ils ont été essorés par centrifugation de quinze minutes à 3.000 tours, après quoi ils retenaient encore 90 % d'eau.

Ils ont été ensuite introduits dans les diverses atmosphères à 30° C., où ils ont été maintenus également trois semaines pour obtenir le poids constant.

Toutes les expériences, aussi bien pour l'absorption que pour la désorption, ont été faites en double et elles ont conduit aux résultats suivants que nous avons ensuite traduits par des courbes, dans lesquelles I et I' se rapportent à l'absorption mesurées dans le vide sec et II et II' à l'absorption et à la désorption mesurées par le chauffage à l'étuve à 105°.

$$T = 30^{\circ}.$$

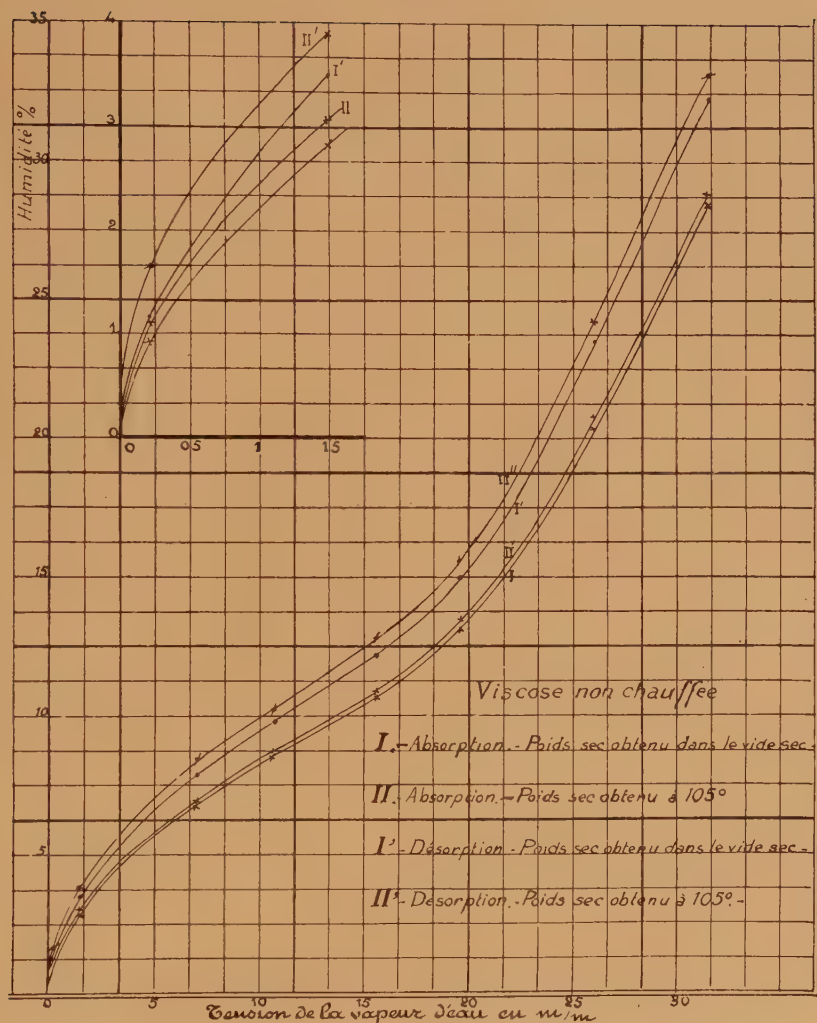
A. — *Cas de l'absorption.*

TENSION de la vapeur d'eau en mm de Hg.	H ₂ O % dans le vide sec	H ₂ O % à l'étuve à 105°
0,225	0,92	1,13
1,490	2,81	3,07
7,014	6,70	6,84
10,684	8,48	8,74
15,635	10,76	10,91
19,594	13,18	13,50
26,117	20,38	20,77
31,51	28,49	28,69

B. — *Cas de la désorption.*

TENSION de la vapeur d'eau en mm de Hg.	H ₂ O % dans le vide	H ₂ O % à l'étuve à 105°
0,225	1,05	1,63
1,490	3,49	3,90
7,014	7,91	8,49
10,684	9,84	10,21
15,635	12,23	12,89
19,594	15,00	15,56
26,117	23,54	24,34
31,51	32,33	33,18

COURBES.



L'examen de ces résultats nous permet de conclure que :

1° L'équilibre de désorption isotherme correspond à une teneur en humidité supérieure à l'équilibre d'absorption; autrement dit, il existe un phénomène d'hys-

térésis analogue à celui signalé pour le coton par URQUIHART et WILLIAMS;

2° La teneur en eau, déterminée à 105°, par absorption, est supérieure à la teneur en eau par absorption déterminée dans le vide sec; il en est de même dans le cas de la désorption et, dans ce dernier cas, la différence est plus grande que pour l'absorption;

3° Les différentes courbes présentent la forme caractéristique en S, indiquant qu'à un moment donné il y a une certaine modification dans l'activité de la fixation d'eau, d'une part, et son élimination, d'autre part;

4° Cette forme caractéristique peut être expliquée comme suit :

a) *Dans le cas de l'absorption.* — Pour les teneurs en humidité relativement faibles, l'eau absorbée est fixée en surface; autrement dit, c'est de l'eau adsorbée, dont la quantité peut être considérée comme réglée par l'équation d'adsorption :

$$x = a P^{\frac{1}{n}}$$

dans laquelle x représente le poids d'eau fixé par unité de poids de l'adsorbant, P la tension de la vapeur d'eau, a et $\frac{1}{n}$ des constantes.

La courbe doit donc, au début, présenter une allure parabolique définie par l'équation ci-dessus, et c'est en effet ce que nous observons dans les courbes I et I' au commencement de leur tracé à partir de O.

Pour les teneurs en humidité plus considérables, une quantité de plus en plus grande d'eau pénètre à l'intérieur des brins élémentaires comme eau interne ou eau de gonflement, et c'est la superposition de ce deuxième phénomène au premier qui modifie l'allure de la première courbe et la fait se redresser assez rapidement.

b) *Dans le cas de la désorption.* — La fibre contient, au moment où elle est mise en expérience, un excès d'eau (90 %), mais comme elle a été vigoureusement centrifugée, c'est presque exclusivement de l'eau de

gonflement, dont le départ est assuré par le passage intermédiaire comme eau de surface, de telle sorte que l'on se trouve passer par une série de stades d'allure générale analogue à celle de l'absorption, mais se manifestant en sens contraire.

En outre, si l'on compare dans une même atmosphère la fibre qui prend de l'eau (absorption) et la fibre qui perd de l'eau (désorption), il est facile de comprendre que la première renferme plus d'eau de surface et moins d'eau de gonflement que la seconde, ce qui permet de s'expliquer l'existence du phénomène d'hystérésis, l'eau de surface s'équilibrant plus facilement que l'eau de gonflement.

Courbes de désorption de la viscose à différentes températures.

Nous avons déterminé les courbes de désorption d'une même viscose (80 deniers, 12 brins, fil trame) à des températures de 0°, 11°, 25° et 37°, en opérant comme dans le chapitre précédent et en rapportant les résultats au poids des échantillons dans le vide sec.

La durée du séjour dans les thermostats, pour la mise en équilibre dans les différentes atmosphères, a été de vingt jours.

Les résultats obtenus ont été consignés et résumés dans le tableau et les courbes qui suivent. A noter que, dans ces dernières, on a porté en abscisses, non plus les tensions de vapeur d'eau, mais l'état hygrométrique $\frac{p}{P}$ multiplié par 100.

Expériences à 0°

ETAT hygrométrique	EAU %.
0,09	1,7
2,0	3,5
22,6	7,8
29,3	9,9
47,6	12,2
60,5	15,2
84,3	23,3
100	34,0

Expériences à 11°

ETAT hygrométrique	EAU %.
1,20	1,98
4,38	3,36
20,7	7,8
33,1	10,2
48,8	12,5
63,0	14,66
84,2	22,88
100	33,5

Expériences à 25°

ETAT hygrométrique	EAU %.
0,78	1,27
4,79	3,37
21,9	7,43
33,6	9,56
49,6	11,7
62,2	14,09
83,1	21,49
100	29,9

Expériences à 37°

ETAT hygrométrique	EAU %.
0,26	0,91
4,09	2,82
22,0	6,73
33,6	9,32
49,9	11,25
62,7	13,53
83,8	19,79
100	26,08

COURBES.



Il résulte de l'examen des courbes que, dans le cas de la désorption, et pour un même état hygrométrique, la teneur en eau décroît quand la température s'élève, pour les expériences faites entre 0° et 37° C.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus à l'absorption par A.-R. URQUHART et A.-M. WILLIAMS pour le coton débouilli, entre 10° et 50°. Ces auteurs ont d'ailleurs montré que le phénomène changeait de sens, aux environs de 60°, lorsque l'état hygrométrique $\frac{p}{P} \times 100$ était supérieur à 80. Nous n'avons pas examiné comment se comportait la viscose dans ces limites expérimentales, en raison de leur faible intérêt pratique.

Il n'est cependant pas douteux que ce changement d'allure dans le phénomène soit encore déterminé par un changement dans les proportions relatives d'eau d'adsorption et d'eau de gonflement dans les atmosphères très chaudes et très humides.

Nos résultats ne sont pas d'accord avec ceux de MM. TESTENOIRE et LEVRAT, qui ont trouvé qu'entre 15° et 17°, pour un même degré hygrométrique de l'air, le pouvoir absorbant des soies artificielles, comme celui des soies naturelles, augmentait avec la température.

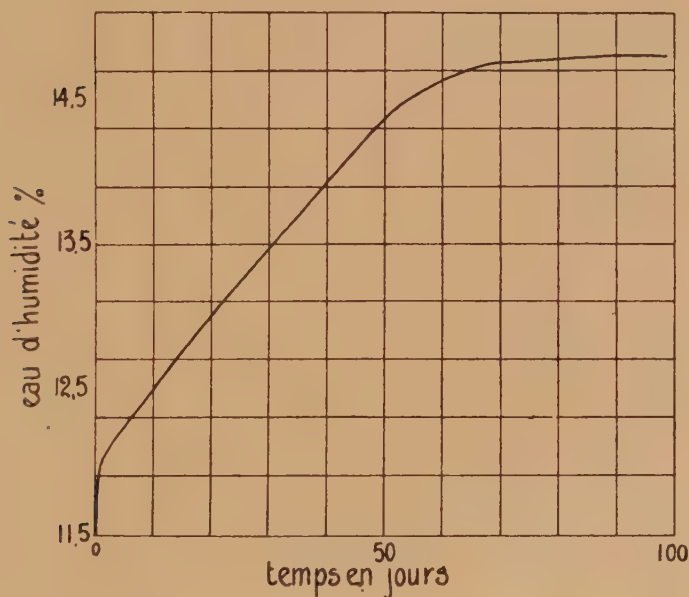
Influence du temps sur la teneur en eau d'absorption de la viscose à 37° C.

Un flottillon de trame viscose 80 deniers, 12 brins, en équilibre d'humidité avec l'air ambiant (teneur en eau 11,64 %), est disposé dans un pèse-filtre taré, placé dans une atmosphère d'état hygrométrique 62,7, maintenue au thermostat à 37° C. Des pesées, espacées de plusieurs jours, permettaient d'obtenir le poids de fibre humide. En fin d'expérience, la viscose est desséchée dans le vide sulfurique, ce qui donne un poids sec de 0,870 gr. On calcule, suivant le moyen déjà indiqué, la teneur en eau d'absorption qui correspond à chacune des pesées effectuées.

Le tableau et la courbe qui suivent résument les résultats obtenus :

POIDS DE FIBRE SÈCHE DANS LE VIDE : 0,870 gr.					
Durée du séjour dans l'atmosphère (en jours)	Poids de l'eau d'humidité	Eau d'absorption %	Durée du séjour dans l'atmosphère (en jours)	Poids de l'eau d'humidité	Eau d'absorption %
0	0,1013	11,64	42	0,1200	13,79
1	0,1055	12,12	49	0,1225	14,08
6	0,1067	12,26	56	0,1275	14,65
14	0,1105	12,70	73	0,1285	14,77
22	0,1150	13,21	82	0,1290	14,82
31	0,1170	13,44	92	0,1290	14,82

COURBE.



L'examen de la courbe montre que, lorsque la fibre passe d'une atmosphère d'état hygrométrique 55 (air ambiant au début de l'expérience) à une atmosphère d'état hygrométrique 62,7 à 37°, la teneur en eau augmente

rapidement. Puis la vitesse d'absorption se ralentit et la proportion d'eau fixée par la viscose croît régulièrement de 0,046 % par jour, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ce qui demande environ trois mois.

Il résulte de ces observations que la mise en équilibre d'humidité d'une soie viscose avec une atmosphère donnée est un phénomène extrêmement lent.

Ces résultats, qui ne sont pas de nature à simplifier le problème du conditionnement des soies artificielles, sont en parfait accord avec ceux que M. BURLET (186) a indiqués pour une température de 18° et un état hygrométrique 65.

Influence de la température sur la vitesse d'absorption de l'eau par la viscose.

Dans le but de nous rendre compte si la vitesse de fixation de l'eau d'une soie viscose dépendait de la température, nous avons institué les expériences suivantes:

Deux échantillons de trame viscose 80 deniers, 12 brins, séchés dans le vide sulfurique, ont été disposés, suivant le dispositif habituel, dans des atmosphères d'état hygrométrique 62,7; mais l'un d'eux est maintenu à 5° tandis que l'autre est porté à 37° C. Au bout d'un même temps, les essais sont pesés et, du poids obtenu, on déduit la reprise d'eau.

Voici les résultats obtenus :

DURÉE de la reprise (en heures)	ESSAI A 5° C.		ESSAI A 37° C.	
	Poids de soie sèche : 0,8658 gr.		Poids de soie sèche : 0,8930 gr.	
	POIDS d'EAU absorbé	EAU d'absorption %	POIDS d'EAU absorbé	EAU d'absorption %
0h	0,	0,	0,	0,
4h	0,042	4,85	0,0833	9,55
23h 20'	0,0905	10,45	0,0918	10,27
52h	0,0977	11,28	0,0925	10,35
120h 30'	0,1942	12,03	0,0945	10,55

(186) BURLET, *Loc. cit.*

Le tableau précédent indique que :

1° La vitesse de la reprise d'eau, dans les premières heures, est bien plus grande à 37° qu'à 5° C.

2° Après vingt-quatre heures, l'essai à 37° a repris la majeure partie de son eau d'humidité et la vitesse de fixation devient alors celle que nous avons indiqué lors de l'étude de l'influence du temps sur la reprise d'humidité à 37°, soit environ 0,05 % par vingt-quatre heures;

3° Après vingt-quatre heures, l'essai à 5° est encore loin de sa teneur normale en eau. Il est à remarquer, d'ailleurs, que, pour un même état hygrométrique, la quantité d'eau absorbée par une viscosse est d'autant plus grande que la température est elle-même plus basse. C'est ce qui explique que déjà, après 52 heures, l'essai à 5° renferme plus d'eau que l'essai à 37°.

On peut donc conclure que la température active, dans une large mesure, la mise en équilibre d'humidité des soies viscoses.

Il convient d'ouvrir une parenthèse sur les résultats que nous avons donnés lors de l'étude de l'absorption et de la désorption isothermes de l'eau à 30° par la viscosse de fabrication normale.

Nous avons admis que l'équilibre était obtenu quand deux pesées, pratiquées à vingt-quatre heures d'intervalle, n'accusaient pas une différence de poids supérieure à 0,005 gr., pour un flottillon pesant environ 1 gr., soit une variation de la quantité d'eau fixée de 0,05 % à 30° C.

Nous venons de montrer que, d'une part, au bout d'un temps convenable, l'eau absorbée à 37° augmentait de 0,046 % par vingt-quatre heures, et que, d'autre part, la vitesse d'absorption croît avec la température. Nous sommes donc en droit de supposer qu'à 30° la variation quotidienne de l'eau fixée est très inférieure à 0,046 %.

De ces remarques, il s'ensuit qu'il ne nous a pas été possible, lors de la première étude, de mettre en évidence l'influence du temps sur l'absorption, puisqu'à

30° nous nous arrêtons à une variation journalière de l'ordre de 0,05 %.

Les courbes, obtenues dans ce paragraphe de notre travail, ne donnent donc que la teneur en eau qui correspond à un temps de séjour *bien déterminé* dans les diverses atmosphères : l'équilibre absolu d'absorption conduit à une teneur en eau notablement plus élevée (environ 1,5 % dans l'air « normal »), tandis que l'équilibre absolu de désorption conduit à une teneur en eau notablement moindre que celles que nous avons indiquées. A l'équilibre complet, on doit trouver le même pourcentage d'humidité tant par absorption que par désorption.

Des essais spéciaux nous ayant montré qu'après un temps convenable, la vitesse de fixation de l'eau par absorption avait sensiblement la même valeur que la vitesse de départ de l'eau par désorption, dans une même atmosphère, nous admettons que, pour un état hygrométrique donné, la teneur en eau, qui correspond à l'équilibre absolu, peut s'obtenir en prenant la moyenne arithmétique des quantités d'eau trouvées par absorption et désorption, dans le même air après un temps de séjour suffisamment long (environ 20 jours).

Néanmoins, dans la pratique, si l'on considère que l'équilibre définitif d'absorption n'est obtenu qu'après un an à 18° (Et. BURLET) et qu'après trois mois à 37°, il est impossible de ne pas tenir compte de l'énorme hystérésis que nous avons observée. Nous continuerons donc, dans notre étude, à rechercher les pourcentages d'eau de désorption ou d'absorption qui correspondent à des variations de poids de la fibre suffisamment faibles. Des valeurs obtenues, l'équilibre absolu pourra être déduit aisément par la méthode que nous avons indiquée.

Absorption et désorption isothermes de la viscose préalablement chauffée quinze heures à 105° C.

a) *Absorption.* — Les flottillons de trame viscose 80 deniers, 12 brins, ont été chauffés dans leurs pèse-filtres individuels pendant quinze heures à l'étuve électrique à

105° C. et pesés (P'_{105}). Les essais ont été ensuite introduits chacun dans leur atmosphère, d'état hygrométrique donné et à la température de 30°, où ils ont été maintenus jusqu'à poids constant (quatre semaines) et pesés, soit P'_h . Ils ont été enfin séchés dans le vide sec jusqu'à poids constant, soit P'_{vs} .

On a, comme précédemment, pour la teneur en eau rapportée au poids de la viscosse dans le vide sec et déterminée dans le vide sec :

$$\frac{(P'_h - P'_{vs}) 100}{P'_{vs}}$$

et pour l'humidité déterminée à 105° C.

$$\frac{(P'_h - P'_{105}) 100}{P'_{105}}$$

b) *Désorption*. — Les flottillons sont précédemment chauffés quinze heures à 105° C., puis immergés dans l'eau distillée pendant vingt-quatre heures, centrifugés comme déjà indiqué, disposés dans leurs atmosphères respectives à 30° C. jusqu'à poids constant (quatre semaines), ce qui donne P'_h , ils sont ensuite séchés dans le vide sec (P'_{vs}), puis à 105° C. (P'_{105}).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau et les courbes qui suivent.

Dans ces dernières, les courbes I et I' sont relatives à l'absorption et à la désorption rapportées au vide sec; II et II', à l'absorption et à la désorption rapportées à la dessiccation à 105° C.

$$T^{\circ} = 30^{\circ} \text{ C.}$$

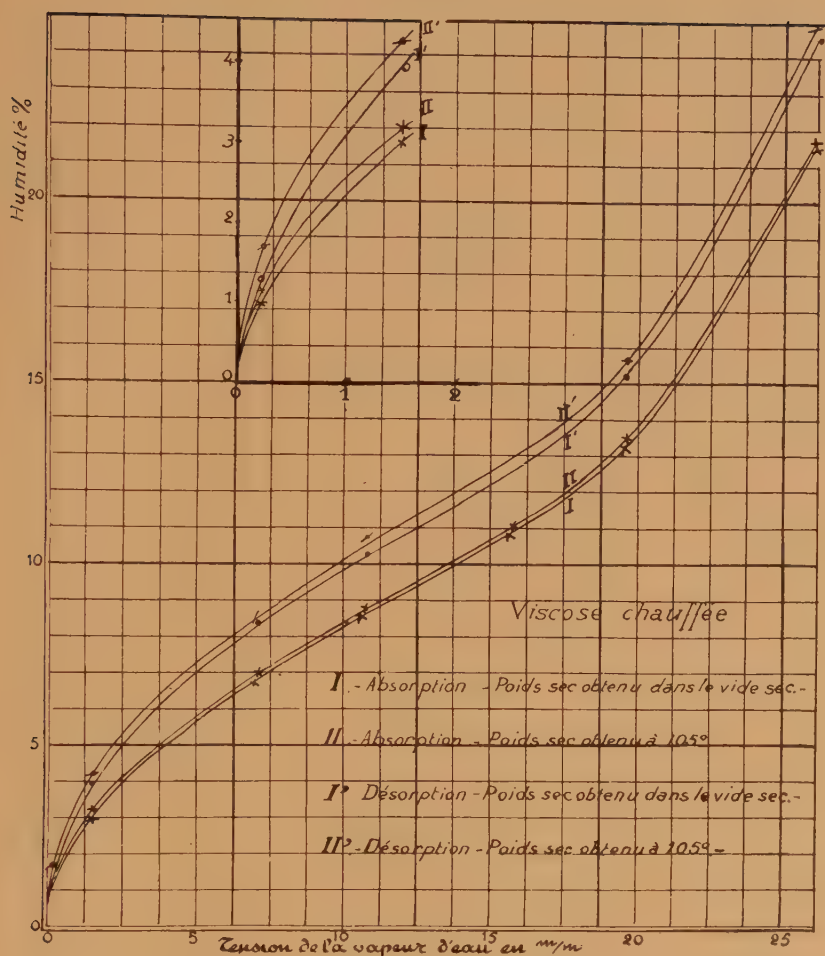
A. — *Cas de l'absorption.*

TENSION de la vapeur d'eau en mm de Hg	H ² 0 % dans le vide sec	H ² 0 % à l'étuve à 105° C
0,225	0,96	1,16
1,490	3,00	3,22
7,014	6,80	6,82
10,684	8,61	8,71
15,633	10,8	10,88
19,594	13,29	13,44
26,117	21,64	21,67

B. — *Cas de la désorption.*

TENSION de la vapeur d'eau en mm de Hg.	H ² 0 % dans le vide sec	H ² 0 % à l'étuve à 105° C.
0,225	1,21	1,37
1,490	3,98	4,17
7,014	8,4	8,51
10,684	10,31	10,79
15,633	12,1	12,1
19,594	15,19	15,67
26,117	24,55	24,85

COURBES.



L'examen de ces résultats nous conduit tout d'abord à des observations identiques à celles que nous avons signalées en 1°, 2°, 3° et 4° pour la viscose non préalablement chauffée.

En outre, si nous rapprochons les résultats se rapportant, d'une part, à la viscose non préalablement

chauffée et, d'autre part, à la viscose chauffée quinze heures à 105° C., on n'observe pas de différences nettement caractérisées, surtout si l'on tient compte de ce fait, que tous les chiffres indiqués proviennent d'expériences distinctes du commencement à la fin et comportent, par conséquent, une certaine latitude d'approximation.

Aussi, pour nous rendre compte, dans des conditions plus précises, de l'influence du chauffage sur les propriétés des soies artificielles de viscose, nous avons institué un certain nombre d'expériences qui sont relatées dans le paragraphe suivant.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'HYGROMÉTRICITÉ DE LA VISCOSE DE FABRICATION NORMALE

Nous avons divisé cette étude en deux parties :

- 1° Influence de la durée du chauffage à 105° C. ;
- 2° Influence d'un chauffage de quarante-huit heures à des températures différentes.

A. — Influence de la durée du chauffage à 105° C.

Les flottillons de viscose (80 deniers, 12 brins) deséchés dans le vide sec et pesés (P_{vs}) ont été chauffés pendant des temps variables à l'étuve électrique à 105° C., puis introduits dans une même atmosphère (tension de la vapeur d'eau 9,471 mm. de Hg et température de 28°), où ils ont été maintenus jusqu'à poids constant (P_h). L'humidité a été calculée par rapport au vide sec et l'on a obtenu les résultats suivants :

DURÉE du chauffage préalable	EAU % (dans le vide sec)
0 heure	8,91
15 —	8,58
30 —	8,45
56 —	8,40
64 —	8,35
80 —	8,14

Dans une autre série d'expériences, les essais, après chauffage pendant des temps variables à 105° C., sont placés dans une même atmosphère (tension de vapeur d'eau 29,514 mm. de Hg à 37° C.) jusqu'à équilibre d'humidité. Le poids sec est déterminé dans le vide sulfureux et c'est par rapport à ce poids sec « après expérience », que les teneurs en eau indiquées ci-dessous sont calculées :

DURÉE du chauffage préalable	EAU % (dans le vide sec)
0 heure	13,10
3 —	13,08
15 —	12,78
30 —	12,71
55 —	12,40
114 —	12,39

Le chauffage prolongé diminue donc un peu l'hygro-métrie de la viscosité, et ce fait est tout à fait d'accord avec un phénomène bien plus accusé et qui est relatif à la diminution de la capacité de gonflement de cette fibre.

Les flottillons à examiner sont chauffés pendant des temps variables à 105° C., puis mis à gonfler à 28° C. dans de l'eau distillée.

La mesure du gonflement est faite par la méthode de centrifugation, que nous avons déjà examinée en détail : à noter cependant que, pendant toute la durée de l'opération (quinze minutes à 3.250 tours-minute, rayon de giration 14,5 cm.), les tubes-laboratoires sont maintenus ouverts (187).

(187) Lorsque l'on centrifuge en tubes ouverts, on trouve un résultat pour le gonflement inférieur à celui obtenu en tubes fermés. Toutefois, les chiffres obtenus, s'ils ne sont pas exacts en valeur absolue, présentent cependant une très bonne concordance, dans les expériences faites en double, et sont parfaitement acceptables.

Nous avons obtenu les résultats ci-dessous :

DURÉE du chauffage préalable	GONFLEMENT %
0 heure	81,5
8 —	79,8
15 —	79,0
23 —	77,3
30 —	76,3
40 —	73,1
64 —	70,6
80 —	65,4

Cette diminution dans la capacité de gonflement de la fibre se traduit, d'autre part, par une diminution correspondante dans la capacité de fixation des colorants substantifs.

A titre d'exemple, nous signalerons les résultats obtenus avec le rouge Congo.

Les flottillons soumis à l'action de la chaleur pesaient environ 1 gr.; ils ont été teints chacun avec 20 cmc. d'une solution à 0,5‰ de rouge Congo, pendant une heure à 80° C. Les flottes ont été rincées individuellement à l'eau distillée et les eaux de rinçage réunies au bain de teinture résiduaire correspondant. Chacune des liqueurs obtenues est alors titrée au chlorure titané. Le tableau suivant indique le nombre de centimètres cubes d'alun ferrique $\frac{N}{100}$ correspondant au chlo-

rure titaneux nécessaire pour réduire le colorant fixé par 100 gr. de fibre:

DURÉE du chauffage préalable	MATIÈRE COLORANTE fixée par 100 gr. de fibre (en cm ³) d'alun ferrique $\frac{N}{100}$
0 heure	336,1
15 —	326,1
30 —	277,0
40 —	262,8
64 —	241,4
80 —	238,3

L'examen sérimétrique de la viscose, de titre T = 80 deniers, chauffée pendant des temps variables à 105° C., a donné les résultats suivants qui sont la moyenne de dix essais:

Pour l'examen sérimétrique à sec, les flottes chauffées ont été préalablement mises simultanément pendant trente-six heures dans la même atmosphère. Pour l'examen sérimétrique à l'état humide, les flottes chauffées ont été immergées pendant soixante-dix heures dans l'eau distillée, puis essorées seulement au moment de la détermination. Le rapport $\frac{F}{T}$, indiqué dans la dernière colonne du tableau suivant, est le quotient de la charge de rupture par le titre en deniers.

DURÉE du chauffage préalable	RÉSISTANCE à la traction F ^e en gr.	ALLONGEMENT à la rupture %	$\frac{F}{T}$
<i>Essai sérimétrique à l'état sec :</i>			
0 heure	114,2	21,93	1,42
37 —	111,9	19,83	1,39
84 —	105,2	19,03	1,31
108 —	106,1	20,68	1,32
<i>Essai sérimétrique à l'état humide :</i>			
0 heure	36,9	27,1	0,46
37 —	38,0	23,23	0,47
84 —	37,5	26,86	0,47
108 —	38,3	33,64	0,48

Si l'on tient compte des petites variations inévitables dans la régularité de la filature, les chiffres semblent indiquer que, dans la limite des essais ci-dessus, l'action de la chaleur à 105° n'a pas une action bien accusée sur la sérimétrie ; il est possible, d'ailleurs, que ces variations soient dues à l'action des traces de réactifs non éliminées au lavage.

En résumé, un chauffage prolongé de la viscosse de fabrication normale à 105° C., a pour résultat de diminuer ses propriétés hygroscopiques, son gonflement à l'eau et son affinité pour les colorants substantifs. Il est sans effet appréciable sur ses propriétés de résistance et d'élasticité.

**B. — Influence d'un chauffage de quarante-huit heures
à diverses températures sur les propriétés de la viscosse.**

Dans ce deuxième paragraphe, la variable est, non plus la durée de chauffage, mais la température elle-même, la durée du chauffage préalable étant fixée, une fois pour toutes, à quarante-huit heures.

Nous avons examiné, en particulier, la variation du

poids à l'étuve, dans le but de nous rendre compte si la température de dessiccation pouvait produire des différences dans les résultats donnés par la méthode de conditionnement des soies artificielles, basée sur la recherche du poids « absolu », préconisée par M. OERTLI.

Les flottillons de viscose 80 deniers, 12 brins, disposés dans leurs pèse-filtres individuels tarés, sont desséchés jusqu'à poids constant dans le vide sec, pesés (P_{vs}), chauffés quarante-huit heures à des températures différentes, à l'étuve électrique (pèse-filtres ouverts pendant le chauffage), pesés (P_t), la variation de poids rapportée à 100 gr. de fibre séchée dans le vide est calculée par la relation

$$\frac{(P_t - P_{vs}) 100}{P_{vs}}$$

A noter que, au cours du chauffage, l'état hygrométrique de l'air ambiant a oscillé entre 63 et 69, et que les essais chauffés à 117° et 143° ont légèrement jauni.

Les résultats de ces essais ont été rassemblés dans le tableau suivant:

TEMPÉRATURE de chauffage (en degrés)	POIDS de VISCOSE séchée dans le vide (P_{vs})	VARIATION de poids observée (en gr.)	VARIATION de poids, rapportée à 100 gr. de fibre séchée (V_s)
25°	0,8805	+ 0,0905	+ 10,27
57°	0,8110	+ 0,0263	+ 3,23
78°	0,8065	+ 0,009	+ 1,11
102°	0,8410	— 0,004	— 0,47
117°	0,8368	— 0,0055	— 0,66
143°	0,8313	— 0,010	— 1,2

Les essais chauffés à des températures inférieures à 90° ont repris de l'eau d'humidité à l'air ambiant, alors que ceux chauffés au-dessus de cette température accusent un poids plus faible que celui déterminé dans le vide sec, la perte de poids étant d'autant plus grande que la température de chauffage est plus élevée. Il s'ensuit que les résultats obtenus dans le conditionnement

des soies artificielles par la méthode de M. OERTLI, dépendront largement de la température de séchage.

La température du chauffage influe aussi sur la teneur en eau d'absorption de la viscosse préalablement chauffée.

Des flottillons, pesant environ 1 gr., sont chauffés pendant quarante-huit heures à diverses températures, puis mis en équilibre d'humidité avec une atmosphère donnant à 28° C., une tension de vapeur d'eau de 9,471 mm. de Hg, pesés (P_h) et séchés enfin dans le vide sec (P_{vs}).

Le tableau suivant renferme les résultats que nous avons obtenus :

TEMPÉRATURE de chauffage en degrés	EAU D'HUMIDITÉ %
25°	8,77
57°	8,75
78°	8,74
102°	8,26
117°	8,11
143°	7,74

Pour des températures inférieures à 80°, le chauffage ne modifie en rien l'hygrométrie de la fibre; mais au delà de cette limite, la teneur en eau d'absorption est d'autant plus faible que la température de chauffage est plus élevée.

Nous retrouvons un parallélisme absolu entre l'hygroscopicité et la capacité de gonflement, déterminée

par une centrifugation de quinze minutes à 3.250 tours (rayon de giration 14,5 cm.) en tubes ouverts: (188).

TEMPÉRATURE du chauffage préalable	GONFLEMENT %
25°	81,2
57°	79,5
78°	78,7
102°	74,1
117°	67,3
143°	62,0

La diminution de la capacité de gonflement n'est pas accompagnée par une modification de l'acidité de la fibre, car le PH de l'eau de gonflement reste fixe.

On retrouve la même allure dans la fixation des colorants substantifs: nous avons étudié plus spécialement la teinture au rouge Congo.

Les flottillons, préalablement séchés dans le vide sec (P_{vs}), sont chauffés à des températures convenables pendant quarante-huit heures, puis teints dans un bain comprenant 20 cmc. d'une solution de rouge Congo, pour un écheveau d'environ 1 gr. pendant une heure à 80° C. En fin d'opération, les essais sont rincés à fond à l'eau distillée, les liqueurs de lavage sont réunies au bain résiduaire et le colorant restant est dosé par la méthode colorimétrique. La quantité de colorant fixée est calculée par rapport au poids initial de soie dans le

(188) Cf. (187).

vide sec (P_{vs}) et rapportée à 100 gr. de viscose sèche, Nous avons eu les résultats suivants :

TEMPÉRATURE de chauffage préalable	Poids de rouge Congo fixé par 100 gr. viscose séchée dans le vide (en gr.)
20°	0,79
57°	0,75
78°	0,78
102°	0,69
117°	0,65

Le chauffage ne diminue donc pas l'affinité de la viscose pour les colorants substantifs quand la température ne dépasse pas 80° ; par contre, pour des chauffages préalables plus énergiques, la teinture aux colorants substantifs est notablement gênée.

Nous avons donc établi que la viscose préalablement chauffée ne subit aucune modification sensible dans ses propriétés quand la température de chauffage est inférieure à 80° C. ; mais que, par contre, un chauffage préalable à des températures supérieures à 80° produit des diminutions appréciables des propriétés d'hygrométrie, de capacité de gonflement et d'affinité pour les colorants substantifs, diminutions d'autant plus marquées que le chauffage est plus prolongé.

A quoi attribuer ces variations de propriétés?

Il est bien connu, et nous l'avons déjà signalé, que le gonflement à l'eau de la viscose est très supérieur à celui observé dans les mêmes conditions pour le coton. Par exemple nous avons pu, dans des expériences comparatives, mesurer un gonflement de 90 % sur la viscose et de 47,6 sur le coton.

Il n'est pas douteux que ces différences sont liées intimement au nombre des fonctions alcooliques, susceptibles d'être atteintes par l'eau, restées libres dans la molécule; autrement dit, la viscose, à gonflement élevé, possède un nombre de OH alcooliques à forte polarité pour l'eau plus grand que le coton, ses cristallites sont moins fortement reliés les uns aux autres et son degré de polymérisation est moins élevé. On peut se rendre compte de ces faits en déterminant la teneur en α cellulose.

Nous avons cherché si la diminution de gonflement produite par le chauffage préalable de la viscose était accompagné d'un accroissement de la teneur en α cellulose.

Trois grammes de viscose comptée sèche sont broyés au mortier avec 50 cmc. de soude pure à 17,5 % en poids. Après contact de 30 minutes, on ajoute 50 cmc. d'eau et jette sur filtre. On lave d'abord à la soude diluée, puis avec 1.000 cmc. d'eau froide. On imprègne d'acide acétique à 25 % et on rince avec 1.000 cmc. d'eau bouillante. Le résidu, constitué par de l' α cellulose, est séché à l'étuve électrique à 105° C. jusqu'à poids constant.

La viscose, non préalablement chauffée, a accusé, dans ces conditions, des teneurs en α cellulose de :

73,4 % 73,3 % et 73,3 %,

tandis que la même fibre maintenue 96 heures à 105° donne

71,5 % 71,7 % et 71,7 %.

Le chauffage ne produit donc pas une augmentation de teneur en α cellulose.

Si cela est vrai, le coton qui renferme 99,15 % d' α cellulose (après correction des cendres) doit permettre, lui aussi, d'observer les mêmes phénomènes que la viscose et nous avons expérimentalement trouvé des gonflements à l'eau de 47,6 % sur un coton non chauffé et de 39,6 % sur le même produit maintenu 85 heures à 110° C.

L'action de la chaleur sur la viscose et sur les com-

posés cellulosiques, en général, ne consiste donc qu'en une modification *physique* du gel colloïdal, une déshydratation par exemple (perte de poids à chaud).

PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES D'UNE SOIE VISCOSE A BRINS FINS.

La matière première employée est une viscosa à brins fins, 80 deniers, 25 brins.

Les résultats que nous obtiendrons permettront de se rendre compte de l'influence de la finesse des brins sur les propriétés hygrométriques des soies artificielles dérivant de la viscosa.

Nous avons étudié successivement :

1° L'absorption et la désorption isothermes de l'eau dans la viscosa à brins fins;

2° Les courbes d'absorption de la même matière première à différentes températures.

1° Absorption et désorption de l'eau par la viscosa à brins fins, type « Super ».

a) *Absorption*. — Les flottillons de viscosa, 80 deniers, 25 brins, pesant environ 2 gr. après séchage dans le vide sec (P_{vs}) sont disposés dans leur pèse-filtres individuels et placés dans leur atmosphère d'état hygrométrique donné à la température constante de 26° C. Après 34 jours, la variation quotidienne du poids est inférieure à 0,001 gr., et le poids humide est noté (P_{vs}). On détermine enfin le poids sec à 105° C. (P_{105}).

On calcule alors les teneurs en eau rapportées au vide

$$\frac{(P_h - P_{vs}) 100}{P_{vs}} \text{ et à } 105^\circ \text{ C. } \frac{(P_h - P_{105}) 100}{P_{105}}$$

b) *Désorption*. — Les essais, gonflés d'eau distillée, sont centrifugés quinze minutes à 3.000 tours, transvasés dans les pèse-filtres tarés et disposés dans les atmosphères d'état hygrométrique croissant, maintenues à 26° C. Après 34 jours, on note le poids humide (P'_h) puis on détermine les poids secs dans le vide sec (P'_{vs}) et à l'étuve à 105° (P'_{105}).

A noter, en outre, que les compositions et les degrés de saturation des atmosphères, formées de mélanges d'acide sulfurique et d'eau, ont été obtenus à partir des résultats acidimétriques et non à partir des densités : la précision de la mesure est alors très augmentée.

Les tableaux et les courbes qui suivent renferment les résultats que nous avons obtenus.

$$T^{\circ} = 26^{\circ} \text{ C.}$$

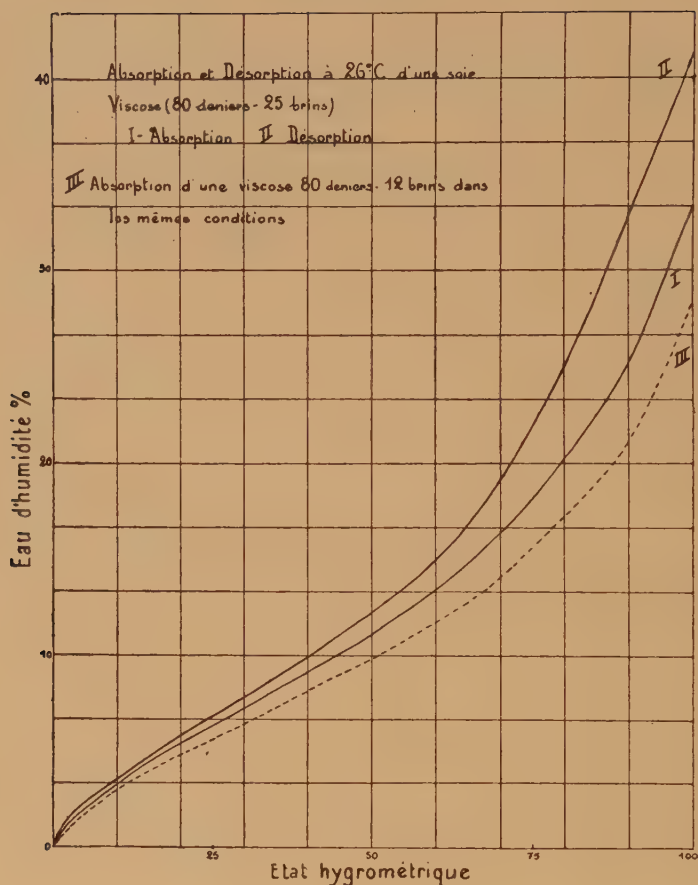
A. — *Cas de l'absorption.*

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
2,9	1,21	1,43
10,6	3,53	3,80
32,4	7,57	7,69
43,2	10,02	10,22
56,1	12,26	12,48
67,5	15,66	16,01
85,2	22,2	22,9
100	33,4	33,7

B. — *Cas de la désorption.*

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
3,3	1,31	1,93
10,6	3,73	4,31
32,4	8,34	8,83
43,2	10,65	11,30
56,1	13,64	14,34
67,5	16,54	17,18
85,2	28,9	29,6
100	39,7	40,4

COURBES.



Dans les courbes, on a rapporté les teneurs en eau obtenues par dessiccation dans le vide sec. De leur examen et de l'examen des tableaux, découle que :

1° Les courbes présentent la forme en S et cette allure caractéristique peut s'expliquer de la même manière que dans le cas de la viscose, 80 deniers, 12 brins ;

2° Il existe une différence entre l'absorption, d'une part, et la désorption d'autre part: l'hystérésis observé

étant d'autant plus accentué que l'on se rapproche davantage de la saturation ;

3° Dans tous les essais, on trouve, par dessiccation à l'étuve à 105°, une teneur en eau supérieure à celle obtenue par séchage dans le vide sec; l'écart est cependant plus marqué dans le cas de la désorption que dans celui de l'absorption (moyennes des différences 0,63 et 0,29).

**2° Courbes d'absorption de la viscosse à brins fins
à différentes températures.**

Nous avons construit les courbes d'absorption de la viscosse à brins fins pour des températures de 0 et de 26°.

a) *Absorption* à 0°. — Les flottillons, d'environ 2 gr., disposés dans leurs pèse-filtres, sont séchés jusqu'à poids constant dans le vide sec et pesés (P_{vs}). Puis ils sont placés dans des atmosphères d'état hygrométrique croissant, maintenues au thermostat à 0° C. Après 34 jours, la variation de poids quotidienne ne dépasse pas 0,05 %. On retire alors les essais et détermine le poids humide (P_h).

b) *Absorption* à 26°. — Le mode opératoire employé est en tous points identique au précédent : toutefois, les essais sont maintenus à une température constante de 26° C. et non à 0° C.

Voici les résultats obtenus rapportés au vide sec.

Equilibre à 0° C.

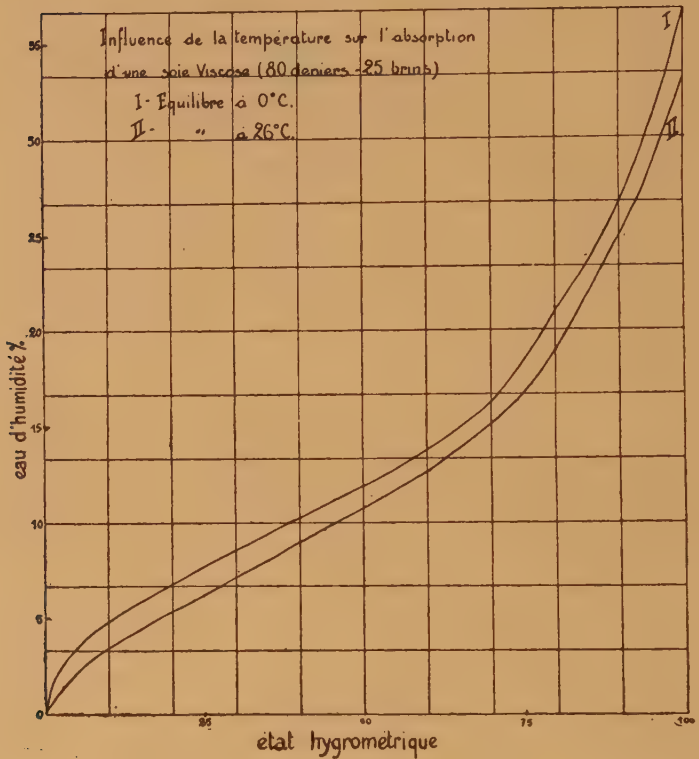
ETAT Hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec
0,73	1,28
5,77	3,76
26,9	8,05
39,3	10,17
54,1	12,52
66,5	15,18
84,1	23,2
100	36,6

Equilibre à 26° C.

ETAT Hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec
2,9	1,21
10,6	3,53
32,4	7,57
43,2	10,02
56,1	12,26
67,5	15,66
85,2	22,2
100	33,4

Nous avons transcrit les résultats précédents dans les courbes qui suivent :

COURBES.



Les observations faites sur la désorption de la viscose 80 deniers, 12 brins, aux diverses températures, peuvent s'appliquer à la viscose à brins fins. En particulier, on peut remarquer que :

1° Dans une même atmosphère, la teneur en eau d'absorption de la viscose super diminue lorsque la température s'élève;

2° La diminution d'hygrométrie est d'autant plus

marquée que l'on se rapproche davantage de la saturation: elle est de 1,3 pour un état hygrométrique égal à 15 et 3,3 pour l'atmosphère saturée, lorsque l'on passe de 0° à 26° C.

**COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES
DE LA VISCOSE 80 DENIERS - 12 BRINS A CELLES
DE LA VISCOSE 80 DENIERS - 25 BRINS.
INFLUENCE DE LA FINESSE DES BRINS**

Comparer des viscoses de même fabrication, de même denier, mais à nombre de brins différent, revient à rechercher l'influence de la surface active sur les propriétés hygrométriques.

Pour faciliter cette comparaison, nous avons reporté à côté des courbes d'absorption (I) et de désorption (II) de la viscose super, la courbe d'absorption de la viscose à gros brins (III). (Voir page 112).

L'ensemble des résultats obtenus nous permet de conclure que :

1° La viscose à brins fins se montre plus hygrométrique que la viscose normale (c'est ce qu'indiquent les courbes I et III de la page 112) fait d'accord, d'ailleurs, avec les mesures de gonflement: 96,5 % pour la soie super et 90 % pour la viscose normale;

2° Pour des états hygrométriques identiques, les valeurs observées pour l'hystérésis varient avec la finesse du brin. On peut notamment relever les valeurs suivantes:

ETAT Hygrométrique	Hystérésis présenté par la viscose 80 deniers 12 brins, en H ² 0 %	Hystérésis présenté par la viscose 80 deniers 25 brins, en H ² 0 %
10,6	0,7	0,20
32,4	1,36	0,77
67,5	1,8	2,1
100	4,5	6,3

Pour des atmosphères peu humides $\left(\frac{p}{P} \times 100 < 50 \right)$, c'est la soie à gros brins qui présente l'hystérésis le plus fort.

Pour des atmosphères très humides, le phénomène s'inverse et l'hystérésis est favorisé par la finesse des brins.

PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES D'UNE SOIE A BRINS CREUX, TYPE « CELTA »

Nous avons utilisé comme matière première une soie viscosse à brins creux, type Celta, 100 deniers, 30 brins. Nous en avons mesuré le gonflement par une centrifugation de 15 minutes à 3.050 tours (rayon de giration 14,5 cm.), ce qui nous a donné les résultats suivants :

<i>Poids d'eau de gonflement</i>	<i>Poids de soie sèche</i>	<i>Gonflement o/°</i>
2,401 gr.	1,631 gr.	147,2
2,588 gr.	1,778 gr.	145,5

Si nous nous rappelons que, dans les mêmes conditions, la viscosse 80 deniers, 25 brins, accuse un gonflement de 96,6 % nous sommes amené à supposer que l'eau retenue mécaniquement dans les cavités de la fibre a été comptée comme eau de gonflement.

Il est à prévoir que cette anomalie se retrouve dans les propriétés hygrométriques.

Comme dans le cas de la viscosse super, nous avons étudié :

1° L'absorption et la désorption isothermes, dans des atmosphères d'état hygrométrique différent, à 26° C.;

2° Les courbes d'absorption correspondant aux températures de 5° et de 26° C.

Le mode opératoire que nous avons appliqué est en tous points semblable à celui employé pour la viscosse « super ».

Nous renvoyons donc à ce paragraphe pour plus de détails. Nous l'étendrons, désormais, à l'étude de toutes les autres fibres artificielles et nous ne mentionnerons

que les particularités observées dans chaque expérience.

1° Absorption et désorption isothermes de la soie Gelta.

Les expériences ont été faites à 26° C. et nous avons pu considérer l'équilibre comme atteint après 30 jours.

Nous avons eu les résultats suivants :

$$T^{\circ} = 26^{\circ} \text{ C.}$$

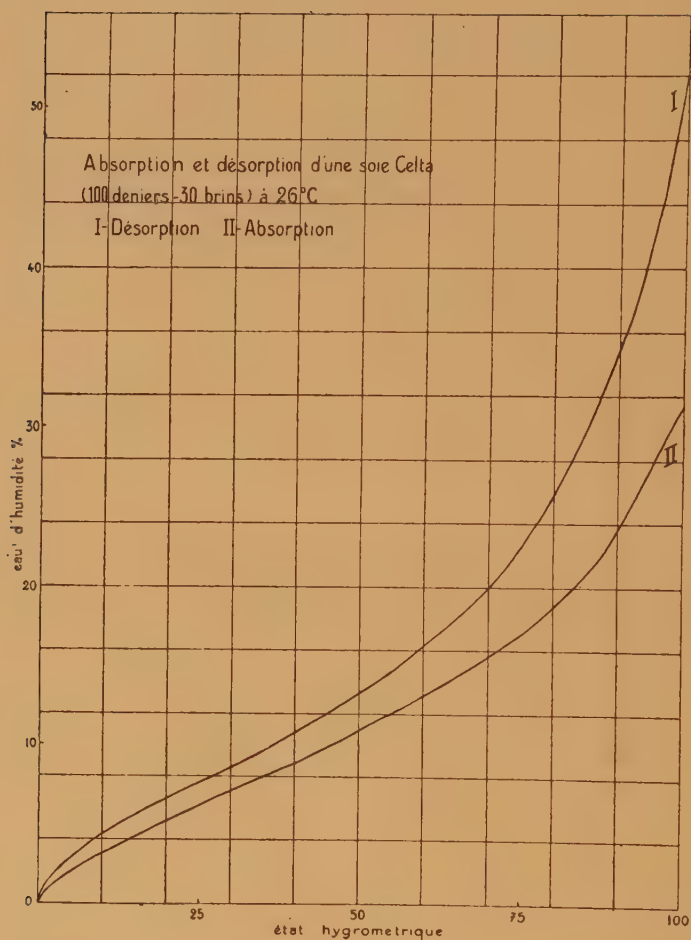
A. — Cas de l'absorption.

ÉTAT Hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec
3,9	1,15
11,1	3,41
33,2	7,71
43,5	9,48
57,0	12,40
68,2	15,50
85,9	20,96
100	31,51

B. — Cas de la désorption.

ÉTAT hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec
3,9	1,86
11,1	4,61
33,2	9,26
43,5	11,87
57	15,26
68,2	19,28
85,9	30,9
100	52,5

COURBES.



Les courbes précédentes, qui traduisent les résultats du tableau, permettent de faire les mêmes remarques que pour la viscose de fabrication normale. Il est à noter toutefois, et surtout pour des atmosphères très humides,

que l'hystérésis est extrêmement marqué en raison, probablement, de l'eau retenue mécaniquement, dans les essais de désorption, par les cavités internes de la soie Celta.

**2° Courbes d'absorption de la soie Celta
à diverses températures.**

Les essais ont été maintenus pendant 30 jours dans des thermostats donnant respectivement 5° et 26° C.

Nous donnons les teneurs en eau, que nous avons mesurées par dessiccation dans le vide sulfurique, dans le tableau suivant :

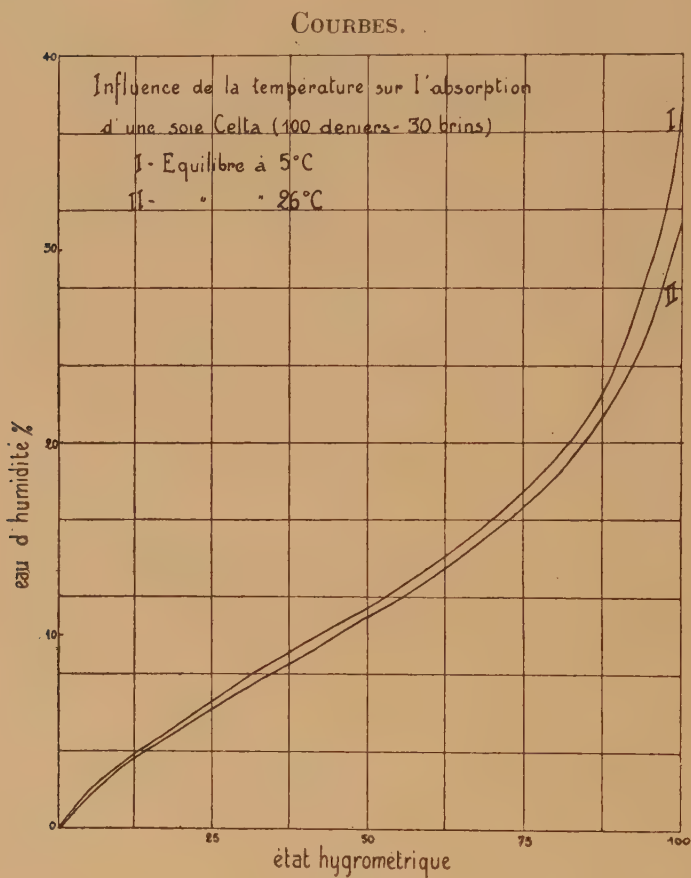
Expériences à 5° C.

ÉTAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
3,9	1,42
13,1	3,99
32,7	8,26
43,0	10,42
57,6	12,86
66,7	15,30
88,1	23,15
100	37,65

Expériences à 26° C.

ÉTAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
3,9	1,15
11,1	3,41
33,2	7,71
43,5	9,48
57,0	12,40
68,2	15,50
85,9	20,9
100	31,5

Les courbes qui suivent représentent les résultats obtenus.



On peut conclure de leur examen que:

1° La teneur en eau d'absorption de la soie Celta est d'autant plus faible que la température est plus élevée;

2° Cette diminution est d'autant plus marquée que l'état hygrométrique de l'atmosphère considérée est lui-même plus grand.

**PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES D'UNE SOIE AU CUIVRE
120 DENIERS**

La matière première utilisée est une soie au cuivre 120 deniers. Son gonflement à l'eau distillée, mesuré par une centrifugation de quinze minutes à 3.050 tours (rayon de giration 14,5 cm.), est de 81 %.

Comme dans les autres variétés de textiles artificiels, nous avons étudié :

1° L'absorption et la désorption isothermes de la soie au cuivre 120 deniers à 26° C.

2° Les courbes d'absorption dans des atmosphères de plus en plus humides aux températures de 5 et 26° C.

**1° Absorption et désorption isothermes de la soie
au cuivre 120 deniers.**

Nous avons employé le même mode opératoire que pour la soie viscosé super. Les essais ont, en outre, duré 30 jours et ont donné les résultats suivants :

$$T^{\circ} = 26^{\circ} \text{ C.}$$

A. — Cas de l'absorption.

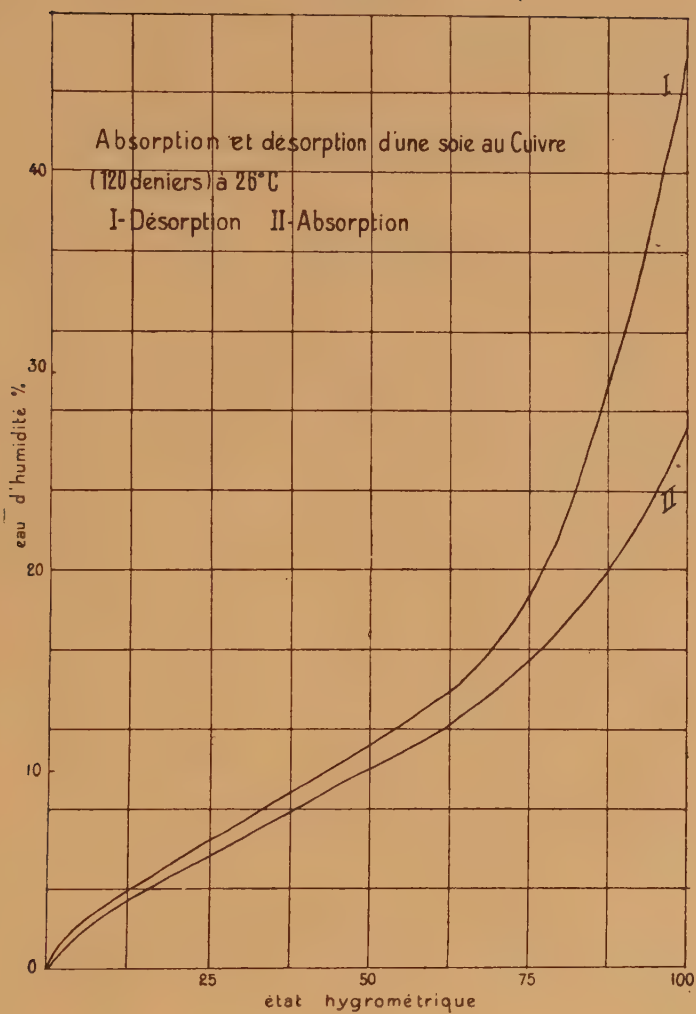
ÉTA T hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
3,9	1,14	1,20
11,1	3,18	3,32
33,2	7,03	7,23
43,5	8,99	9,29
57,0	11,16	11,16
68,2	13,67	13,72
85,9	19,2	19,6
100	27,2	27,4

B. — *Cas de la désorption.*

ETAT hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec	H ₂ O % à l'étuve à 105° C.
3,9	1,22	1,28
11,1	3,61	3,81
33,2	7,94	8,08
43,5	9,81	9,86
57,0	12,98	13,31
68,2	15,15	15,30
88,1	30,8	30,86
100	45,5	45,78

Seuls, les résultats obtenus pour l'absorption et la désorption, par dessiccation dans le vide, ont été reportés sur les courbes suivantes.

COURBES.



Les expériences précédentes nous montrent que :

1° L'allure générale des courbes rappelle celle obtenue pour la viscose et peut s'expliquer de la même manière ;

2° Il existe un hystérésis entre l'absorption et la désorption, d'autant plus marqué que l'on se trouve en atmosphère plus humide ;

3° La teneur en eau trouvée par dessiccation à l'étuve à 105° est supérieure à celle obtenue dans le vide sec.

**2° Courbes d'absorption de la soie au cuivre 120 deniers
à diverses températures.**

Les essais, séchés dans le vide sulfurique, ont été introduits dans des atmosphères de plus en plus humides aux températures de 5 et 26°. La durée de l'opération a été de 30 jours. Nous avons eu les résultats suivants que nous avons reportés dans des courbes.

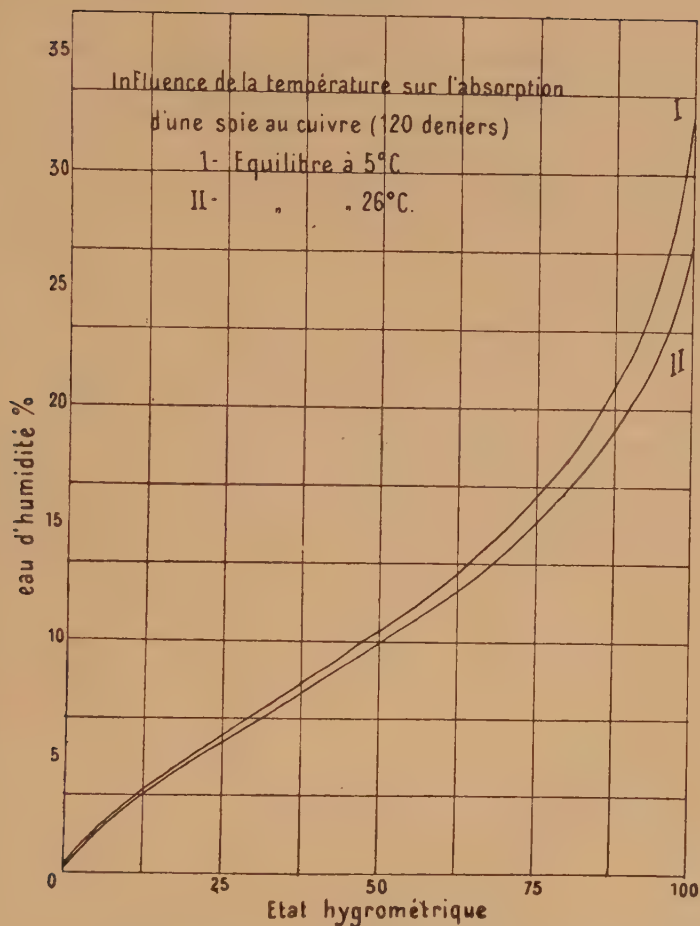
Expériences à 5° C.

ÉTAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
3,9	1,24
13,1	3,49
32,7	7,42
45,0	9,55
57,6	11,71
66,7	14,00
88,1	21,38
100	33,0

Expériences à 26° C.

ÉTAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
3,9	1,14
11,1	3,18
33,2	7,03
43,5	8,99
57	11,16
68,2	13,67
85,9	19,2
100	27,2

COURBES.



Une augmentation de température produit donc une diminution de la teneur en eau de la fibre, d'autant plus marquée que l'on se rapproche davantage de la saturation.

L'ensemble de nos résultats sur la soie au cuivre 120 deniers étant tout à fait comparable à ce que nous avons obtenu sur les viscoses, il y a lieu de prévoir que la chaleur produira, comme sur ce textile, des modifications importantes des propriétés hygrométriques, de gonflement, etc.

PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES DE LA SOIE
« CHARDONNET »

Ayant passé en revue les viscoses et la soie au cuivre, il reste encore à examiner, comme cellulose régénérée, la soie Chardonnet, obtenue à partir du nitrate.

Nous avons employé comme matière première une soie dénitree 30 deniers, 8 brins, et nous avons étudié les particularités suivantes.

1° Absorption et désorption isothermes de la soie Chardonnet.

Les expériences, faites à 26° C., ont duré 35 jours. Voici quels ont été les résultats :

$$T^{\circ} = 26^{\circ} \text{ C.}$$

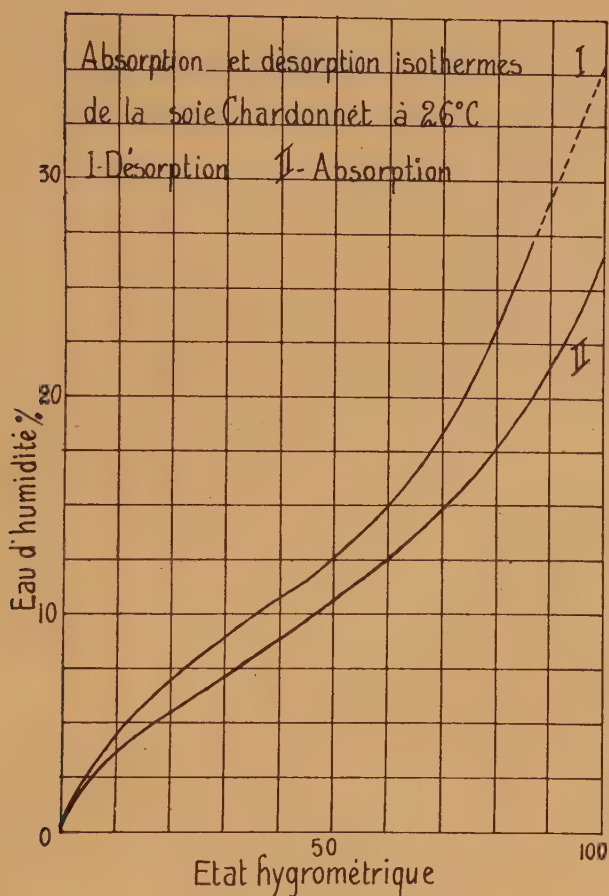
A. — Cas de l'absorption.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
3,5	1,25	1,44
11,0	3,60	3,63
33,0	7,52	7,62
43,8	10,52	10,64
56,6	11,84	11,94
66,9	14,74	14,84
85,7	19,87	19,89
100	26,6	27,8

B. — Cas de la désorption.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
3,7	1,83	1,93
11,8	4,81	4,81
33,3	9,42	9,48
47,0	12,08	12,21
59,6	14,69	14,78
68,6	17,71	17,75
86,1	26,8	26,84
100	»	»

COURBES.



Les courbes précédentes, dans lesquelles sont reportés les chiffres obtenus dans le vide sec, permettent de tirer toutes les conclusions que nous avons déjà indiquées lors de l'étude des soies viscoses.

2° **Courbes d'absorption de la soie Chardonnet**
à diverses températures.

Les flottillons de soie soumis aux essais pesaient de 1,5 à 2,5 gr. Les comparaisons ont été faites aux températures de 5 et 25° C. : la durée de l'opération étant, dans les deux séries d'expériences, de 35 jours.

Nous avons rassemblé dans le tableau et les courbes qui suivent les résultats que nous avons obtenus :

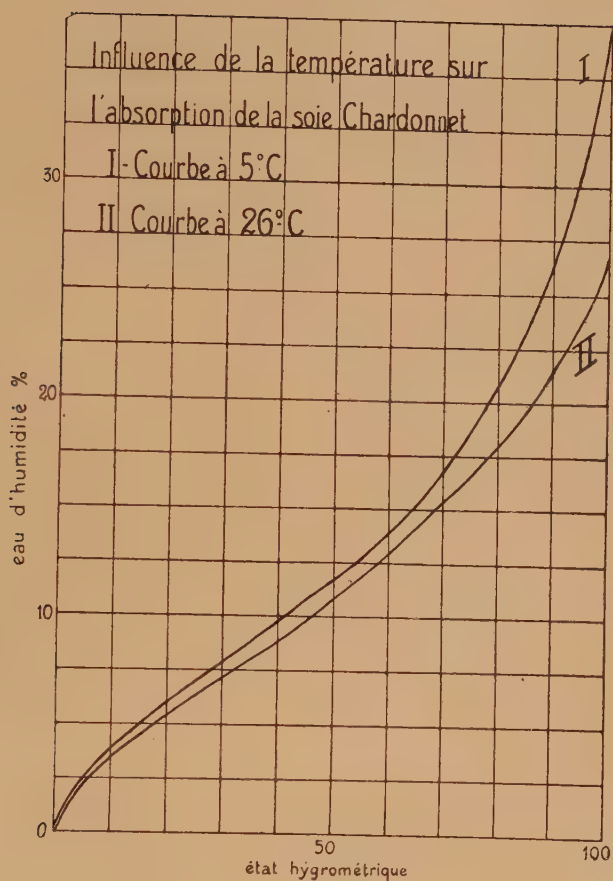
Expériences à 5° C.

Expériences à 26° C.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
4,5	1,53
11,1	4,03
30,7	8,44
42,5	10,54
57,4	13,08
66,4	15,43
86,5	23,8
100	38,3

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
3,5	1,25
11,0	3,60
33,0	7,52
43,8	10,52
56,6	11,84
66,9	14,74
85,7	19,87
100	26,6

COURBES.



Il est aisé de conclure du simple examen des courbes que la teneur en eau d'absorption de la soie Chardonnet diminue quand la température s'élève.

PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES DE LA SOIE A L'ACÉTATE

Le fait de bloquer les OH alcooliques de la cellulose par des groupements acétylés, à faible polarité pour l'eau, conduit à un éther de la cellulose que l'on peut aisément filer en une soie artificielle très appréciée.

Il est facile de concevoir que cette matière première jouit de propriétés hygrométriques spéciales, puisque les groupements polaires alcooliques de la cellulose ont disparu.

La capacité de gonflement est fortement diminuée : elle est de 29,7 % au lieu de 96,6 % pour la viscose super (mesures faites par une centrifugation de 15 minutes à 3.050 tours).

La division de l'étude de l'hygrométrie de la soie d'acéto-cellulose, ainsi que les modes opératoires employés, sont ceux que nous avons déjà décrit à maintes reprises.

1° Absorption et désorption isothermes de la soie à l'acétate.

Les essais ont été maintenus 30 jours à 37° C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant et, dans les courbes, nous avons reporté les chiffres obtenus par dessiccation dans le vide sulfurique.

$$T^{\circ} = 37^{\circ} \text{ C.}$$

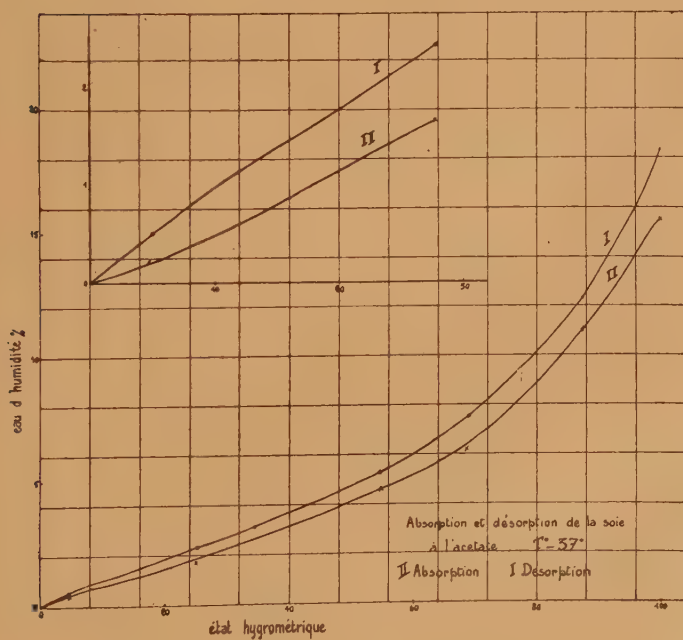
A. — Cas de l'absorption.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec	H ² O % à l'étuve à 105° C.
0,5	0,02	0,02
4,75	0,44	0,50
27,7	1,66	1,66
41,2	3,37	3,37
54,8	4,66	4,76
68,7	6,16	6,19
87,3	11,33	12,04
100	15,49	15,54

B. — Cas de la désorption.

ETAT hygrométrique	H ₂ O % dans le vide sec	H ₂ O % à l'étuve à 105° C.
0,5	0,065	0,12
4,75	0,52	1,08
27,7	2,35	2,46
41,2	3,51	3,59
54,8	5,25	5,27
68,7	7,53	7,56
87,3	12,38	12,38
100	18,33	18,35

COURBES.



L'examen des résultats nous permet de conclure que :

1° La forme en S caractéristique des celluloses régénérées a disparu ;

2° La teneur en eau croît constamment avec l'état hygrométrique de l'atmosphère et d'autant plus rapidement que le milieu considéré est plus humide ;

3° Il existe un phénomène d'hystérésis, analogue à celui observé pour les autres soies artificielles, mais moins marqué ;

4° La teneur en eau obtenue à l'étuve à 105° est supérieure à celle déterminée dans le vide sec, mais la différence est beaucoup plus faible que dans le cas des viscoses.

**2° Courbes de désorption de la soie d'acétate
à diverses températures.**

Les flottillons à examiner ont été gonflés d'eau, essorés et mis à désorber pendant 30 jours dans des atmosphères maintenues à 6° C., d'une part, et 37° C., d'autre part.

Nous avons eu les résultats suivants que nous avons reportés sur des courbes.

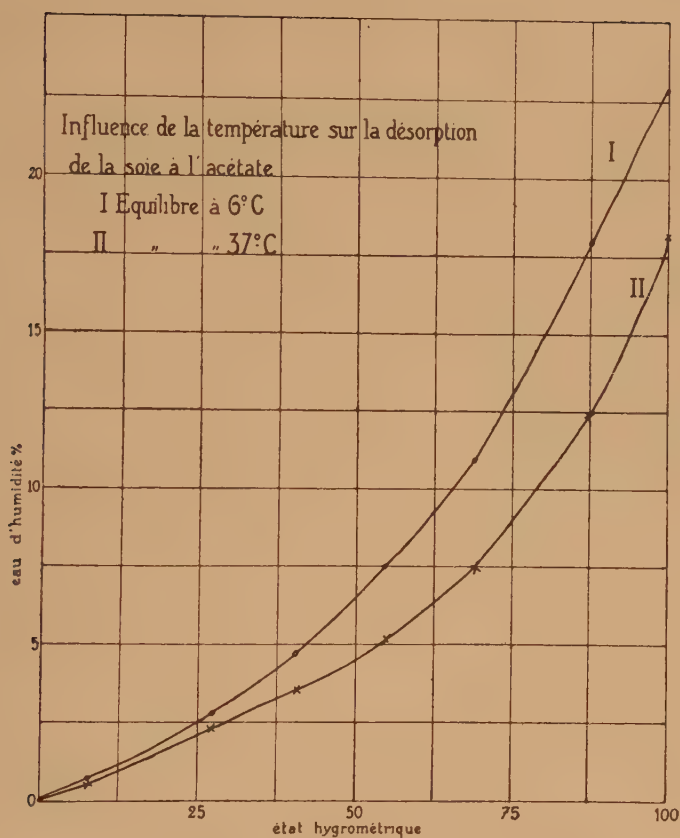
Expériences à 6° C.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
2,6	0,21
7,8	0,68
23,6	2,79
38,5	4,76
50,5	7,49
64,5	10,88
81,6	17,96
100	22,66

Expériences à 37° C.

ETAT hygrométrique	H ² O % dans le vide sec
0,5	0,065
4,75	0,52
27,7	2,35
41,2	3,51
54,8	5,25
68,7	7,53
87,3	12,38
100	18,33

COURBES.



Pour une même atmosphère, la soie d'acétate renferme donc d'autant moins d'eau d'humidité qu'elle est dans une atmosphère plus chaude.

**Conclusions d'ensemble sur les propriétés hygrométriques
des soies artificielles.**

Nous pouvons tirer, de l'ensemble des résultats expérimentaux qui précèdent, les conclusions suivantes :

1° Les fibres constituées par de la cellulose régénérée présentent des courbes d'hygrométrie à forme en S caractéristique;

2° Le fait d'éthérifier les OH alcooliques de la cellulose atténue ou même fait disparaître la forme en S caractéristique. Cette observation, qui découle de l'étude de l'hygroscopicité de la soie d'acéto-cellulose, se vérifie, comme nous le verrons plus loin, sur la viscose sthénosée, dans laquelle les OH alcooliques sont bloqués, par paires, par l'action du formol;

3° La teneur en eau de désorption est, dans tous les cas, supérieure à la teneur en eau d'absorption ;

4° L'hystérésis signalé entre l'absorption et la désorption augmente avec l'état hygrométrique de l'atmosphère considérée ;

5° La teneur en eau déterminée dans le vide sec est inférieure à celle obtenue à l'étuve à 105° C. ;

6° L'hygrométrie est d'autant plus faible que la température de l'atmosphère en contact avec la fibre est plus élevée;

7° L'action de la chaleur diminue les propriétés hygroscopiques des soies artificielles d'une manière d'autant plus marquée que la température est plus élevée et la durée de chauffage plus grande;

8° Nous avons admis, en principe, que l'affinité d'une soie artificielle pour l'eau était d'autant plus accentuée que le nombre des OH alcooliques susceptibles d'être atteints par l'eau qu'elle renferme est plus grand. Nous devons donc trouver une relation entre la capacité de gonflement et l'hygroscopicité. C'est ce que l'on peut

observer dans le tableau suivant où nous avons noté les teneurs en eau d'absorption pour un état hygrométrique de 60 des différentes soies étudiées possédant une finesse au brin voisine de 3 deniers.

NATURE DE LA SOIE	GONFLEMENT %	H ² O d'absorption % pour $\frac{P}{P} \times 100 = 60$	TEMPÉRATURE et durée des expériences
Celta	146,3	13,1	30 jours à 26°
Viscose brins fins	96,6	12,6	34 jours à 26°
Soie Chardonnet	83,0	12,5	35 jours à 26°
Soie au cuivre	81,0	11,6	30 jours à 26°
Soie à l'acétate	29,7	5,2	30 jours à 37°

Malgré les différences de procédés de fabrication, de finesse des brins, de durée et de température d'expérience, on vérifie d'une manière parfaite le parallélisme annoncé entre le gonflement et l'hygroscopicité; autrement dit, le gonflement dans l'eau est comparable au gonflement dans la vapeur.

CHAPITRE IV

Le sthénosage de la viscose

Si l'on compare les taux de gonflement d'un filé de coton, d'une part, et d'une viscose, d'autre part, on constate qu'alors que la viscose (80 deniers, 12 brins) donne un gonflement de 90 %, le coton hydrophile accusera, dans les mêmes conditions, un gonflement de 38 % environ. Nous avons expliqué antérieurement que cette différence tenait à ce que, dans la viscose, les cristallites désorientés présentent des oxhydryles libres plus nombreux et plus accessibles que dans le cas du coton. Dans la soie « Celta », la désorientation est encore plus grande, en raison de la constitution spéciale de la fibre, et le gonflement à l'eau pure atteint 145 %.

D'ailleurs si l'on part d'une viscose, on constate que l'on peut faire varier à volonté le gonflement qu'elle est susceptible de prendre par une variation correspondante des OH libres, ou, plus exactement, par une variation de polarité de ces OH.

Nous avons signalé, dans le chapitre précédent (189), que l'action prolongée de la chaleur sur la viscose a déjà une influence sur ses propriétés hydrophiles ; mais l'influence est beaucoup plus considérable si l'on éthérifie, par exemple, les fonctions alcooliques de la cellulose, en

(189) Cf. L. MEUNIER et R. GUYOT, *Congrès de Chimie industrielle*, Strasbourg, juillet 1928.

la transformant soit en éther acétique, soit en éther nitrique, etc. Dans ces conditions, les groupements OH, très polaires vis-à-vis de l'eau, sont transformés en groupements nouveaux O-CO-CH_3 et O-NO_2 , beaucoup moins polaires. L'expérience montre, en effet, que les propriétés de gonflement à l'eau de l'acéto-cellulose et de la nitrocellulose sont extrêmement faibles. C'est là, d'ailleurs, une manifestation particulière d'un phénomène beaucoup plus général, car l'on peut dire que toute substance gonflable à l'eau possède des groupements polaires. Dans la gélatine, par exemple, ce sont les groupements NH_2 et COOH libres, ainsi que les nombreuses liaisons peptidiques CO-NH que renferme la molécule de gélatine qui exercent leur polarité.

Le tannage de la gélatine ou, d'une manière générale, le tannage d'une matière protéique primitivement gonflable par l'eau, consiste, en somme, à diminuer autant que possible la polarité des groupements hydrophiles de la molécule. Toutes les méthodes de tannage de la gélatine n'ont d'autre effet que de modifier les groupements les plus polaires, de manière à les amener sous une forme telle que cette polarité soit très fortement diminuée. C'est le cas du tannage de la gélatine par le formol, par la quinine et, d'une manière générale, par tous les agents de tannage, quels qu'ils soient. Le tannage de la caséine par le formol, pour la transformer en galalithe répond toujours à une diminution considérable de la polarité de la caséine vis-à-vis de l'eau. En admettant cette définition générale du tannage, on peut envisager le tannage de la cellulose au même titre que le tannage des protéines.

Le sthénosage de la viscose n'est autre chose qu'une opération de tannage de cette fibre, ayant pour effet de diminuer la polarité de la substance par l'eau.

Ce traitement, découvert par ESCHALIER, en 1906, avait pour but, dans l'esprit de son inventeur, d'atténuer la diminution considérable de résistance à la traction que l'on observe sur les viscoses dès que la fibre est gonflée à

l'eau. Cette diminution de résistance à la traction présentait, autrefois, de graves inconvénients, au moment où la teinture de la soie artificielle était pratiquée presque toujours en flotte.

Son intérêt a un peu diminué à partir du moment où l'on a pratiqué principalement la teinture en pièce. En outre, la fibre sthénosée se conduisait à la teinture d'une manière anormale, de telle sorte que la question du sthénosage a été complètement abandonnée dans la pratique. Nous l'avons reprise dans le but de nous rendre compte :

1° Des conditions dans lesquelles cette opération devait être effectuée pour donner des résultats aussi accusés que possible ;

2° Pour étudier le retentissement de ce traitement sur le phénomène de gonflement ;

3° Pour examiner les conséquences de ces variations de gonflement sur les propriétés générales de la fibre.

En principe, le sthénosage de la viscose par le procédé d'ESCHALIER consiste en un traitement de la fibre par le formol en milieu acide, à une température convenablement réglée ; dans ces conditions, une molécule de formol réagit sur deux fonctions alcooliques en les unissant l'une à l'autre et en éliminant une molécule d'eau, autrement dit, il y a transformation de deux oxhydryles en un groupement $-O-CH_2-O-$ beaucoup moins hydrophile. Il y avait donc lieu de prévoir une diminution accentuée des propriétés de gonflement ; en un mot, il doit y avoir tannage de la cellulose et c'est ce que l'expérience nous a démontré.

Examinons d'abord les résultats expérimentaux obtenus par les divers auteurs au moment où notre travail a été entrepris.

ERNST et BLÜMER (190) s'appliquent à renforcer le coton

(190) ERNST et BLÜMER, *Brevet allemand* 179.590, 25 octobre 1904.

par action du formol. La fibre est placée dans un bain de soude caustique à 5° Baumé, renfermant du formol à 40 %, pendant plusieurs heures. Elle est alors retirée, lavée à l'eau, neutralisée à l'acide acétique, rincée à l'eau et enfin séchée à 50° C.

Le composé formol-cellulose obtenu redonne le formol par les acides dilués chauds.

Les travaux les plus importants sur la question sont dus à ESCHALIER (191) qui donne le nom de « sthénosage » au renforcement des fibres.

Une augmentation de résistance des fibres cellulose est obtenue quand on fait agir sur elles des aldéhydes dans une des conditions suivantes :

A. — *En présence d'acides ou de sels acides.* — Le milieu acide étant constitué par les acides, par les sels acides, par les sels neutres hydrolysables rougissant le tournesol (sulfate de cuivre, aluns), par les sels pouvant se dissocier en acides et sels basiques ou sels acides et sels basiques (acétate et chlorure d'aluminium, alun de manganèse) par la présence d'éthers acides ou d'éthers salins, saponifiés au cours des opérations (sulfates mono et diméthylque), par oxydation à l'ozone, sur fibre, de l'aldéhyde en acide.

B. — *En présence de déshydratants.*

C. — *En présence d'acides ou de sels acides et de déshydratants.*

D'après les brevets d'ESCHALIER, on peut opérer en milieu aqueux ou anhydre, avec des réactifs à l'état gazeux ou à l'état liquide, à chaud ou à froid. La température et la concentration des bains favorisent la réaction.

Parmi les exemples cités par ESCHALIER, on peut retenir les suivants :

(191) ESCHALIER, *Brevet français* 374.724, du 24 avril 1906 ; 1^{re} addition, n° 8.122, du 20 janvier 1908 ; 2^e addition, n° 9.904, du 6 mars 1909 ; 3^e addition, n° 9.905, du 6 mars 1909 ; 4^e addition, n° 10.760, du 3 août 1909. — *Brevet allemand*, n° 197.365, du 30 avril 1908.

1° Imprégnation de la fibre dans un bain comprenant :

Formol à 40 %..... 1 à 10 parties

Acide acétique de 10 à 40 %.. 89 à 90 parties

La fibre imprégnée est ensuite disposée dans un récipient en présence d'un déshydratant (acide sulfurique ou chlorure de calcium). On laisse la dessiccation se faire, ou bien on l'active en chauffant au besoin 4 ou 5 heures à 40°.

2° Pour la viscose, ESCHALIER indique que la meilleure formule serait la suivante :

Formol à 40 %..... 15 parties

Alun de potasse..... 5 parties

Acide lactique à 80 %..... 5 parties

Eau. 75 parties

La Société « *La Soie artificielle* » (192) soumet la cellulose à l'action du trioxyméthylène en présence de chlorure ferrique ou d'acides organiques additionnés ou non de corps déshydratants (alun, Cl^2Ca). Le produit de condensation obtenu présente une augmentation de poids par rapport au poids de cellulose initial et redonne du formol par action des acides forts.

F. HEBLER (193) réduit le gonflement et renforce les composés cellulosiques par chauffage au-dessus de 115° en présence de formol.

Hans KARPLUS (194) réalise le traitement au formol en présence de bases minérales (soude, potasse) entre 120 et 170° C.

Franz BECKER (195) signale que, si l'effet du formol est trop prolongé, le fil de soie artificielle devient dur et

(192) Société « *La Soie artificielle* », Brevet français, n° 477.655, du 4 novembre 1915.

(193) F. HEBLER, *Brevet autrichien* 105.353.

(194) Hans KARPLUS, *Zentralblatt*, t. 1, p. 1827 (1925).

(195) Franz BECKER, *Die Kuntseide*, p. 285.

cassant et il admet que le sthénosage produit une repolymérisation de la cellulose régénérée.

La résistance des produits soumis à l'action des aldéhydes est considérablement augmentée, tant à l'état sec qu'à l'état mouillé ; mais, par contre, l'extensibilité est diminuée (196).

De tous les modes opératoires signalés par ESCHALIER, dans son brevet et les nombreux certificats d'addition, de même que des procédés déposés par les autres auteurs, on ne dégage aucune idée directrice sur l'influence des différents facteurs, et c'est pourquoi nous avons repris cette question dans toute son étendue.

Nous avons adopté deux méthodes opératoires :

Premier mode opératoire. — Il consiste à imprégner d'abord la fibre avec une liqueur acide, à l'essorer et à la soumettre ensuite à l'action des vapeurs de formol à une température convenable.

Deuxième mode opératoire. — Il consiste à traiter directement la fibre dans un bain de formol d'acidité convenable, puis à essorer, et, enfin, à chauffer pendant un certain temps à une température convenable.

Toutes nos expériences ont été pratiquées sur une même viscose, 80 deniers, 12 brins.

PREMIER MODE OPÉRATOIRE
IMPRÉGNATION DE LA FIBRE PAR UNE LIQUEUR ACIDE,
ESSORAGE ET ACTION DES VAPEURS DE FORMOL
PENDANT UN TEMPS CONVENABLE
ET A UNE TEMPÉRATURE CONVENABLE

1° Influence du PH de la liqueur acide.

Pour élucider ce point, nous avons utilisé des flottillons de viscose de 1 gramme, qui ont été immergés dans des liqueurs de PH variant de 1 à 10, obtenues, d'une part, avec des liqueurs tamponnées d'acide chlorhydrique et de soude, d'autre part, avec des liqueurs tamponnées d'acide phosphorique et de soude. Après vingt-quatre heures de trempage, les flottes ont été centrifugées à

(196) Cf. BELTZER, *Loc. cit.*

fond, quinze minutes à 3.250 t/m, en tubes ouverts, puis elles ont été vivement introduites dans les pèse-filtres bouchés, qui, par pesée, ont fourni le pourcentage de gonflement. Les pèse-filtres ont été ensuite ouverts et disposés dans un exsiccateur, au fond duquel se trouvait une solution de formol à 40 %. L'exsiccateur a été ensuite placé dans un thermostat à 65° où il a été maintenu sept heures, puis abandonné à la température ordinaire pendant quinze jours.

Les flottillons étaient ensuite lavés à fond, à l'eau, et le gonflement mesuré à nouveau, après centrifugation de quinze minutes à 3.250 t/m, en tubes ouverts. Enfin, le poids sec des échantillons a été déterminé en les maintenant dans le vide sec jusqu'à poids constant. Les résultats obtenus sont consignés dans les deux tableaux ci-dessous :

A. — *Cas de liqueurs formées d'acide chlorhydrique et de soude.*

P _H à l'équi- libre	AVANT ACTION DU FORMOL			APRÈS ACTION DU FORMOL		
	Poids de la viscose séchée dans le vide	Poids de l'eau de gonflement	Gonflement %	Poids de la viscose séchée dans le vide	Poids de l'eau de gonflement	Gonflement %
1,6	0,9790	0,7235	73,9	0,981	0,3800	38,7
1,8	0,8505	0,6065	71,3	0,851	0,3725	43,7
2,6	0,8408	0,6175	73,4	0,837	0,642	76,6
3,9	0,9612	0,6915	71,9	0,9572	0,7615	79,5
5,7	0,9592	0,6920	72,1	0,9615	0,7562	78,6
6,5	1,0175	»	»	1,0158	0,7992	78,6
6,7	0,9793	0,7035	71,8	0,9785	0,788	80,5
7,7	0,9370	0,6485	69,1	0,9323	0,7387	79,2
8,1	0,9448	0,6812	72,1	0,9418	0,7652	81,2
9,7	0,8215	0,5890	71,6	0,8167	0,6553	80,2

B. — *Cas de liqueurs formées d'acide phosphorique et de soude.*

P _H à l'équi- libre	AVANT ACTION DU FORMOL			APRÈS ACTION DU FORMOL		
	Poids de la viscose séchée dans le vide	Poids de l'eau de gonflement	Gonflement %	Poids de la viscose séchée dans le vide	Poids de l'eau de gonflement	Gonflement %
1,5	0,9670	0,6955	71,9	0,9605	0,4475	46,5
2,6	0,9107	0,6392	70,2	0,9022	0,6740	74,7
3,5	1,0080	0,7285	72,2	0,9953	0,7822	78,5
4,9	0,9895	0,7425	74,0	0,9833	0,7777	79,0
5,6	0,9965	0,7123	71,4	0,9835	0,7865	79,9
6,4	0,9795	0,6890	70,3	0,9693	0,7732	79,7
7,3	0,8885	0,6522	73,4	0,8765	0,7352	83,9
7,7	0,9440	0,6705	71,0	0,9388	0,7397	78,7
9,7	1,0017	0,7145	71,3	1,0057	0,7485	74,4

Il résulte de ces chiffres que :

1° Le gonflement est peu diminué et, par conséquent, l'action du formol sans effet utile, pour toutes les valeurs de P_H allant de 10 jusqu'aux environs de 2. A partir de ce moment, le gonflement diminue considérablement, ce qui revient à dire que la fixation des groupements méthyléniques augmente en conséquence.

2° Opérant avec un acide volatil comme l'acide chlorhydrique, d'une part, et avec un acide fixe comme l'acide phosphorique, d'autre part, les différences de résultats ne sont pas extrêmement accentuées. D'ailleurs, nous avons institué toute une série d'expériences avec des solutions au même P_H = 1,6, mais obtenues :

a) Avec l'acide phosphorique pur et avec l'acide phosphorique tamponné par la soude ;

b) Avec l'acide sulfurique pur, puis avec l'acide sulfurique tamponné par la soude ;

c) Avec l'acide chlorhydrique pur et avec l'acide chlorhydrique tamponné par la soude ;

d) Avec de l'acide acétique pur et de l'acide acétique tamponné par la soude ;

e) Avec de l'acide formique pur et avec l'acide formique tamponné par la soude.

Les échantillons, traités comme d'habitude avec un chauffage de sept heures à 65°, puis immédiatement soumis aux essais de gonflement, ont fourni les résultats suivants :

COMPOSITION DE LA LIQUEUR DE TREMPAGE	GONFLEMENT %
(Essai témoin) eau distillée	90,4
PO ⁴ H ³	83,3
PO ⁴ H ³ + Na OH.	83,6
SO ⁴ H ²	82,9
SO ⁴ H ² + Na OH.	85,1
H Cl.	83,5
H Cl + Na OH	86,1
CH ³ — CO OH	83,7
CH ³ — CO OH + Na OH.	84,9
H CO OH	86,3
H CO OH + Na OH.	87,2

(La mesure du gonflement a été faite à 3.050 t/m — rayon de giration 14,5 cm — *en tubes hermétiquement clos* : durée de la centrifugation 15 minutes. Dans tout ce qui suit, le gonflement sera déterminé de la même manière.)

Il résulte des chiffres du tableau précédent :

1° Qu'au $P_H = 1,6$, un chauffage de sept heures à 65° n'abaisse pas considérablement le gonflement, quelle que soit la composition de la liqueur acide. Nous avons vu, en effet, dans les expériences antérieures, que la durée de contact de la fibre acide avec le formol était d'abord de sept heures à 65° et ensuite de quinze jours à la température ordinaire.

2° Dans tous les essais, le sthénosage est un peu moins facile lorsque l'on opère avec une liqueur tamponnée que lorsque l'on opère avec la liqueur correspondante d'acide pur. L'emploi des sels susceptibles de tamponner l'acide dans le sthénosage n'est donc pas à recommander si l'on veut un sthénosage fortement accusé.

Nous avons fait, également, quelques essais de sthénosage en présence des sels facilement hydrolysables en employant le même mode opératoire que ci-dessus. Avec des liqueurs de $P_H = 1,6$ de chlorure stannique et ferrique nous avons obtenu respectivement des gonflements 83,9 et 84 : chiffres un peu supérieurs à celui obtenu avec l'acide chlorhydrique pur, ce qui concorde bien avec 2°.

Les essais en présence d'acides ont été repris en opérant à 93° et en poursuivant le sthénosage pendant vingt-quatre heures. Les résultats obtenus dans le tableau suivant montrent que :

COMPOSITION DES LIQUEURS $P_H = 1,6$	POIDS de l'eau de gonflement	POIDS de viscose dans le vide sec	GONFLEMENT %
Viscose non traitée	»	»	90,4
$PO^4 H^3$	0,223	0,970	23,6
$PO^4 H^3 + Na OH$	0,256	0,832	30,7
$SO^4 H^2$	0,173	0,838	20,6
$SO^4 H^2 + Na OH$	0,290	0,857	33,8
H Cl.	0,217	0,840	25,8
H Cl + Na OH	0,288	0,813	35,4
$CH^3 - CO^2 H$	0,360	0,849	42,4
$CH^3 - CO^2 H + Na OH$. .	0,666	0,809	82,3
H — $CO^2 H$	0,300	0,622	48,2
H — $CO^2 H + Na OH$. . .	0,672	0,866	83,3

1° Pour un même $P_H=1,6$, ce sont les acides forts qui donnent le sthénosage le plus accentué, surtout s'ils ne sont pas volatils ;

2° La comparaison de ces résultats avec ceux qui précèdent montre que la température et la durée de cette action jouent un rôle capital.

2° Influence de la température.

Quatre essais séparés ont été gonflés, tout d'abord, avec une liqueur d'acide phosphorique de $P_H=1,6$, puis ils ont été centrifugés, pesés et soumis à l'action du formol pendant vingt heures, à des températures variables. Les flottillons ont été ensuite retirés, lavés, essorés à la centrifugeuse comme d'habitude et pesés. On a obtenu les résultats ci-dessous :

TEMPÉRATURE	POIDS de l'EAU de gonflement	POIDS de VISCOSE dans le vide sec	GONFLEMENT %
5°	0,840	0,942	89,1
28°	0,837	0,993	84,2
65°	0,586	0,759	77,2
93°	0,331	0,852	38,8

L'influence de la température n'est pas extrêmement accusée jusque vers 60°, mais, au delà, elle croît très rapidement.

3° Influence de l'essorage.

Suivant que l'essorage est plus ou moins poussé, la quantité de liqueur acide restant incluse, sous forme d'eau de capillarité, en plus de l'eau de gonflement, ira en augmentant. Nous avons examiné quelle est l'influence du degré d'essorage. Pour cela, des échantillons ont été gonflés dans la liqueur d'acide phosphorique de $P_H=1,6$,

Les flottes ont été ensuite essorées pendant des temps variables et à des vitesses différentes ; elles ont été enfin transvasées dans les pèse-filtres et soumises pendant vingt heures, à 93°, à l'action des vapeurs de formol. Après lavage, le gonflement a été déterminé comme d'habitude, et on a obtenu les résultats suivants :

Eau restant après l'essorage rapportée à 100 gr. de viscose sèche	POIDS de la viscose sèche après sthénosage	POIDS d'eau de gonflement après sthénosage	GONFLEMENT %
128	0,625	0,339	54,2
93,2	0,860	0,364	42,3
91,6	0,814	0,292	35,8
84,8	0,596	0,382	64,0
81,5	0,912	0,727	79,7

D'après ces chiffres, on constate que l'intensité du sthénosage augmente au fur et à mesure que la quantité de liqueur acide laissée par l'essorage diminue elle-même, tout en étant supérieure à 90 %. Il convient de remarquer que, dans ce cas, où le formolage a lieu en vase clos, l'humidité de la fibre est peu éliminée pendant le chauffage et le formol agit d'autant mieux que la fibre est plus essorée, cependant la quantité d'acide retenue doit toujours être suffisante : on constate, en effet, que le sthénosage est considérablement gêné lorsqu'il reste moins de 90 % de liqueur acide après l'essorage.

4° Influence de la durée du sthénosage.

Les essais ont été trempés pendant quinze heures dans la solution d'acide phosphorique de $P_H=1,6$, puis centrifugés quinze minutes à 3.050 t/m, enfin transvasés dans des pèse-filtres disposés dans un exsiccateur à formol à 93° C. pendant des temps variables. Au sortir de l'exsiccateur, on lave et on détermine le gonflement

comme d'habitude. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

DURÉE du sthénosage en heures	POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de la viscose séchée dans le vide	GONFLEMENT %
2	0,758	0,833	90,9
4	0,578	0,752	76,8
7	0,536	0,814	63,4
10	0,351	0,717	48,9
13	0,349	0,822	42,4
16 h. 30'	0,282	0,730	38,6
22	0,268	0,716	37,4
37	0,282	0,848	33,2

Il résulte de ces chiffres qu'à 93°, l'intensité du sthénosage est fortement influencée par le temps de chauffage. Elle est presque nulle dans les deux premières heures. Le phénomène s'accroît ensuite pendant seize heures. A partir de ce temps, les variations sont très faibles.

Ce premier mode de sthénosage permet, en outre, d'épuiser à fond les solutions de formol : nous avons, en effet, obtenu les mêmes résultats en employant dans nos exsiccateurs des liqueurs renfermant de 40 à 2 % de formol.

En résumé, on voit que l'application du premier mode opératoire est réglée principalement par quatre facteurs :

- 1° Par le PH de la liqueur acide d'imprégnation ;
- 2° Par l'intensité de l'essorage qui fait suite à l'imprégnation ;
- 3° Par la température de chauffage pendant le sthénosage ;
- 4° Par la durée du chauffage.

L'action du formol est d'autant plus accusée que la

liqueur d'imprégnation est plus acide, que l'essorage est plus poussé — la quantité de liquide restant étant toujours suffisante — que le chauffage a lieu à une température plus élevée et, enfin, que la durée du chauffage est plus accentuée.

Il convient, enfin, de faire remarquer un fait important : *tous les essais précédents, effectués sur des viscoses écrues, ont conduit à des soies parfaitement blanchies.*

DEUXIÈME MODE OPÉRATOIRE
TRAITEMENT DIRECT DE LA FIBRE DANS UN BAIN
DE FORMOL D'ACIDITÉ CONVENABLE
ESSORAGE ET CHAUFFAGE PENDANT UN CERTAIN
TEMPS A UNE TEMPÉRATURE CONVENABLE

1° Influence du P_H de la solution formolée.

Les flottes ont été immergées pendant quinze heures dans une solution de formol à 40 % dont le P_H a été réglé :

- 1° Au moyen d'acide chlorhydrique ;
- 2° Au moyen d'acide phosphorique ;
- 3° Au moyen d'acide lactique additionné d'alun de potasse suivant le processus préconisé par ESCHALIER.

Les flottes ont été ensuite retirées, essorées quinze minutes à 3.050 t/m, chauffées à l'étuve, lavées à fond et le gonflement mesuré comme d'habitude par une centrifugation de quinze minutes à 3.050 t/m. Les résultats sont consignés dans les trois tableaux suivants :

a) *Cas de HCl.*

Durée de chauffage : 3 heures 30 minutes. Température : 60° C.

P_H à l'EQUILIBRE	POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de VISCOSE séchée dans le vide	GONFLEMENT %
1,2	0,314	0,726	43,2
1,4	0,4547	0,8473	53,2
2,2	0,688	0,799	86,1
2,6	0,815	0,898	91,8

b) *Cas de $PO^4 H^3$.*

Durée du chauffage : 3 heures 30 minutes. Température : 65° C.

P _H à l'EQUILIBRE	POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de VISCOSE séchée dans le vide	GONFLEMENT %
1,2	0,302	0,875	34,5
1,6	0,480	0,788	60,9
2,1	0,657	0,953	68,6
2,8	0,761	0,846	89,9

c) *Cas de l'acide lactique additionné d'alun de potasse.*

Durée du chauffage : 3 heures 30 minutes. Température : 65° C.

P _H à l'EQUILIBRE	POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de VISCOSE séchée dans le vide	GONFLEMENT %
1,5	0,438	0,806	54,3
1,6	0,412	0,740	55,5
2,0	0,523	0,866	69,4
2,5	0,765	0,906	84,4

Ils nous montrent :

1° Que pour un même acide, le sthénosage est d'autant plus accentué que le P_H est plus acide ;

2° A P_H égal, un acide fixe comme l'acide phosphorique donne, par le deuxième mode opératoire, un effet de sthénosage plus accentué qu'un acide volatil comme l'acide chlorhydrique.

2° **Influence de la température.**

Les flottillons ont été trempés pendant quinze heures dans des liqueurs phosphoriques de P_H = 1,6, essorés

quinze minutes à 3.050 t/m et sthénosés pendant vingt heures à diverses températures. La mesure du gonflement des essais ainsi traités a donné les résultats suivants :

TEMPÉRATURE	POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de VISCOSE dans le vide sec	GONFLEMENT %
0°	0,770	0,858	89,7
37°	0,714	0,871	81,9
65°	0,625	0,871	71,7
93°	0,349	0,870	40,1

Comme dans le premier mode opératoire, l'influence de la température est peu marquée jusque vers 60° C., mais au delà, elle croît très rapidement.

3° Influence de l'essorage.

L'influence de l'essorage est inverse de celle observée dans le cas du premier mode opératoire. Les essais ci-dessous le démontrent ; ils correspondent à des échantillons trempés pendant 16 heures dans une solution phosphorique de formol de $P_H = 1,6$; puis les essais ont été essorés différemment et suspendus dans l'étuve à 62° C. pendant 16 heures. Enfin, le gonflement a été déterminé comme d'habitude.

POIDS de l'eau après essorage	POIDS de la viscose sèche	QUANTITÉ de liquide d'essorage %	POIDS de l'eau de gonflement	Gonflement %
3,225	0,959	339,2	0,417	43,4
1,203	0,869	138,4	0,412	47,3
1,017	0,879	114,5	0,467	53,1
0,950	0,885	107,3	0,472	53,3
0,917	0,858	106,9	0,469	54,6

Avec ce deuxième mode opératoire, la fibre se dessèche à l'étuve et se concentre en acide, de telle sorte que le sthénosage est d'autant plus accentué que la quantité de liquide d'imprégnation est plus grande.

4° Influence de la concentration en formol.

Les essais ont été effectués en trempant pendant quarante heures des flottillons dans des solutions de formol de richesse variant de 2 à 40 %, mais de PH commun 1,6, donné par l'acide phosphorique. Puis, ils ont tous été essorés cinq minutes à 3.050 tours et maintenus quarante-six heures à l'étuve à 65°. On a obtenu les résultats suivants :

CONCENTRATION en formol %	POIDS D'EAU de gonflement	POIDS de la viscose sèche dans le vide	GONFLEMENT %
40	0,154	0,935	16,4
20	0,171	0,934	18,3
10	0,170	0,897	19,1
5	0,212	0,865	22,2
2	0,360	1,010	35,6

Ces résultats démontrent qu'entre 5 et 40 % de formol, l'intensité du sthénosage change relativement peu. Ce n'est qu'au-dessous de 5 % que la concentration joue un rôle marqué.

5° Influence de la durée du sthénosage.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus, toutes choses égales d'ailleurs, en faisant varier seulement la durée du chauffage.

Trempage de douze heures dans une solution de for-

mol à 40 % de P_H phosphorique 1,6. Centrifugation : cinq minutes à 3.050 tours. Température de l'étuve : 65°.

POIDS DE L'EAU de gonflement	POIDS de la viscosé séchée dans le vide	GONFLEMENT %	DURÉE de chauffage en heures
0,576	0,933	61,7	2 h. 15 m.
0,430	0,916	46,9	8 h. 30 m.
0,316	0,977	32,3	22
0,154	0,935	16,4	46

En résumé, on voit que l'application du deuxième mode opératoire est réglée par les facteurs suivants :

1° Par le P_H de la liqueur formol-acide et par sa teneur en formol ;

2° Par l'intensité de l'essorage après imprégnation ;

3° Par la durée du chauffage et par la température de ce chauffage.

Au point de vue pratique, ce deuxième mode de sthénosage est plus avantageux et plus simple que le premier.

AUTRES PROCÉDÉS DE STHÉNOSAGE

Nous avons effectué quelques essais de sthénosage de la viscosé en substituant au formol le trioxyméthylène, l'acétaldéhyde ou la paraldéhyde ou même l'acétone. Dans chacun de ces cas, les modes opératoires ont été modifiés en tenant compte des propriétés spéciales de ces différents agents, comme le montrent les résultats ci-dessous :

1° Sthénosage au trioxyméthylène.

Un flottillon de viscosé, gonflé dans une solution d'acide phosphorique pur de $P_H = 1,6$, est essoré dix

minutes à 3.050 t/m puis suspendu dans un ballon de 250 cc., hermétiquement clos, renfermant du trioxyméthylène. On chauffe seize heures à 93° C., on lave à l'eau et mesure le gonflement comme d'habitude.

Résultat : le gonflement passe de 90 à 39 %, mais la fibre est altérée.

2° Sthénosage à l'acétaldéhyde.

Les essais, portés au $P_H = 1,6$ par l'acide phosphorique, sont essorés quinze minutes à 3.050 t/m, puis suspendus dans des atmosphères saturées d'acétaldéhyde dans les conditions indiquées dans le tableau suivant. La mesure du gonflement a été faite dans les conditions habituelles.

Durée du sthénosage et température de chauffage	POIDS d'eau de gonflement	POIDS de viscose séchée dans le vide	gonflement %	OBSERVATIONS
15 heures à 65° C.	0,597	0,920	64,8	Opération en vase non hermétiquement clos.
	0,564	0,877	64,3	
9 heures à 85° C.	0,623	0,959	64,9	Opération à l'autoclave (pression 1,5 kg.)
	0,584	0,924	63,2	
3 h. 50 m. à 90° C.	0,532	0,880	60,5	Opération à l'autoclave (pression 1,5 kg.)
	0,558	0,896	62,2	

Pour arriver à un gonflement voisin de 60, il faut 15 heures à 65°, 9 heures à 85°, et 3 heures 50 minutes à 96° C. : il s'ensuit que, comme dans le sthénosage au formol, la température et la durée de son action jouent un rôle capital.

A noter qu'il est inutile d'opérer en présence d'une grande quantité d'acétaldéhyde, car cette dernière se polymérise en paraldéhyde sous l'influence de la température et de la pression.

3° Sthénosage à la paraldéhyde.

Voici brièvement résumés les essais qui ont été faits.

Premier essai. — La fibre portée au $P_H = 1,6$ par l'acide phosphorique, puis essorée 10 minutes à 3.050 t/m, est maintenue 16 heures à 93° dans des vapeurs de paraldéhyde.

Résultat : le gonflement passe de 90 à 60,3 %, mais la visqueuse est altérée.

Deuxième essai. — Les flottillons sont immergés dans de la paraldéhyde portée au $P_H = 1,2$ par de l'acide formique (ce qui donne une solution homogène : l'acide phosphorique aqueux ne se dissout pas dans la paraldéhyde), et chauffés dans ce bain pendant des temps et à des températures variables. Après lavage à l'eau, le gonflement est mesuré comme d'habitude.

Conditions de l'opération	Gonflement à l'eau du produit traité
Chauffage de 16 heures à 65°	59 %.
Chauffage de 45 heures à 76°	57,11 %

Ces résultats semblent indiquer que le sthénosage à la paraldéhyde ne permet pas d'obtenir des gonflements inférieurs à 57 %.

4° Sthénosage à l'acétone.

Premier essai. — La fibre est chauffée, au réfrigérant à reflux, pendant 6 heures dans un mélange d'acétone et d'acide phosphorique de P_H « apparent » 1,6.

Résultat : le gonflement passe de 90 à 81,8 %.

Deuxième essai. — L'opération est conduite de la même manière que l'essai précédent, mais en milieu anhydre : la solution renfermait :

Acétone anhydre. 125 gr.

$PO^4 H^3$ anhydre. 1 gr.

Résultat : gonflement 51,8 %.

Il résulte des essais qui précèdent, qu'avec les différents agents employés et malgré toutes les précautions prises, il est impossible de pousser le sthénosage aussi loin qu'avec le formol.

APPLICATION DU STHÉDOSAGE A DES FIBRES CELLULOSIQUES AYANT SUBI UN TRAITEMENT PRÉALABLE

1° Sthénosage de viscose préalablement chauffée.

Les flottillons de viscose (80 deniers, 12 brins) ont été chauffés pendant des temps variables à l'étuve électrique à 110°. Deux essais sont retirés en même temps et tandis que l'un d'eux est sthénosé, on mesure le gonflement de l'autre par une centrifugation de quinze minutes à 3.050 t/m.

Le sthénosage a été réalisé suivant les indications d'ESCHALIER : les flottes sont immergées 10 minutes dans un bain renfermant :

Alun de potasse.....	50 gr.
Acide lactique d=1,21.....	20 gr.
Formol à 40 %.....	300 gr.
Eau.	1.000 gr.

puis essorées de manière à laisser 100 % en poids de liquide, et enfin séchées huit heures à 65° en étuve fermée. On lave alors à l'eau et mesure le gonflement comme d'habitude.

Voici quels ont été les résultats :

DURÉE du CHAUFFAGE préalable en heures	GONFLEMENT % avant sthénosage	GONFLEMENT % après sthénosage
0 (essai témoin). . .	90,5	32,7
24 h. 15 min.	86,0	33,6
41 h. 30 min.	82,2	36,5
65 h. 30 min.	76,9	37,3

Le chauffage préalable gêne donc le sthénosage, d'une manière d'autant plus accentuée que la diminution de gonflement qui lui fait suite est plus accusée.

2° Sthénosage du coton mercerisé.

Des flottillons de coton ont été traités cinq minutes par

des lessives sodiques de concentration croissante, puis rincés à fond à l'eau. Le gonflement est alors mesuré.

Ils sont ensuite sthénosés suivant le processus d'ESCHALIER mentionné dans le paragraphe précédent. Séjour à l'étuve : 4 heures à 65°.

Nous avons eu les résultats suivants :

A. — *Cas du coton brut.*

TITRE de la solution sodique mercerisante	GONFLEMENT % avant sthénosage	GONFLEMENT % après sthénosage
(Essai témoin) 0	40,5	24,7
N	45	24,1
2 N	47,4	25,3
4 N	91,5	29,0
6 N	92,8	37,4
8 N	89,4	35,4

B. — *Cas du coton blanchi.*

TITRE de la solution sodique mercerisante	GONFLEMENT % avant sthénosage	GONFLEMENT % après sthénosage
0	38,8	21,8
N	45,7	21,2
2 N	54,1	22,3
4 N	105,2	27,1
6 N	100,9	27,2
8 N	101,0	27,3

Des chiffres précédents, on peut déduire que :

1° Après mercerisage, le gonflement à l'eau est augmenté considérablement et il présente un maximum pour une concentration en soude voisine de 4 N (environ 17 %) ;

2° Le sthénosage produit une diminution de gonflement d'autant plus forte que l'on part d'un coton plus fortement mercerisé ;

3° Le fait d'ouvrir au préalable la molécule cellulo-

sique par traitement aux alcalis ne conduit pas, après sthénosage, à un gonflement inférieur à celui que donne par le même traitement le coton non mercerisé.

INFLUENCE DE LA FINESSE DES BRINS DE VISCOSE SUR LE STHÉNOLOGE

Nous avons utilisé comme matières premières des viscoses 80 deniers de 12 et 25 brins, ce qui correspond à des titres en deniers de 6,66 et 3,2 par brin élémentaire.

Le sthénosage des échantillons a été fait suivant le deuxième mode opératoire : la fibre gonflée dans une solution phosphorique de $P_H = 1,6$ est essorée, puis chauffée 18 heures à 65° C.

Au sortir de l'étuve, les échantillons sont lavés et leur gonflement et leurs propriétés sérimétriques sont déterminés. Nous avons eu les résultats suivants :

A. — Gonflement à l'eau.

NATURE DE LA SOIE	GONFLEMENT avant sthénosage %	GONFLEMENT après sthénosage %
Viscose à 12 brins . . .	89,6	33,4
Viscose à 25 brins . . .	96,5	34,6

B. — Mesures sérimétriques (état hygrométrique 65).

NATURE DE LA SOIE	SÉRIMÉTRIE A L'ÉTAT SEC			SÉRIMÉTRIE A L'ÉTAT MOUILLÉ		
	Charge de rupture en gr.	Allongement de rupture %	$\frac{F}{T}$	Charge de rupture en gr.	Allongement de rupture %	$\frac{F}{T}$
<i>Avant sthénosage.</i>						
Viscose à 12 brins . . .	146,8	25,3	1,83	44,1	33,8	0,55
Viscose à 25 brins . . .	174,5	25,9	2,18	54,7	44,1	0,68
<i>Après sthénosage.</i>						
Viscose à 12 brins . . .	179,5	11	2,24	112,2	12,1	1,40
Viscose à 25 brins . . .	204,5	19	2,55	120,4	13,9	1,50

Le sthénosage produit donc une diminution de gonflement sensiblement identique sur les deux sortes de viscoses examinées. Quant au renforcement, il est de 22,2 % à l'état sec et de 154,4 % à l'état mouillé pour la soie à 12 brins ; pour la soie à 25 brins, les valeurs correspondantes sont de 19,6 % et de 120,1 %.

Il s'ensuit que l'intensité du sthénosage n'est pas augmentée par l'accroissement du nombre des brins : l'action du formol doit donc correspondre à une action uniforme et profonde sur la fibre.

PROPRIÉTÉS DE LA SOIE STHÉNOSEE

Ainsi que nous venons de le démontrer, le sthénosage diminue les propriétés hydrophiles de la fibre. Il y avait lieu de prévoir que tous les phénomènes dans lesquels ces propriétés hydrophiles jouent un rôle devaient être atténuées proportionnellement à l'intensité du sthénosage. Parmi ces phénomènes, nous avons étudié :

- 1° La teinture ;
- 2° L'engallage ;
- 3° La charge à l'étain ;
- 4° La résistance aux alcalis ;
- 5° Les propriétés hygrométriques dans des atmosphères variables ;
- 6° La résistance à la traction.

I. — Teinture des soies sthénosées.

Nous avons choisi trois colorants substantifs que nous avons pu obtenir à un état de grande pureté : la benzoazurine G, le rouge Congo et le jaune diamine A.

a) Teinture à la benzoazurine G.

Elle a été effectuée avec des bains à 1 0/00, ce qui correspondait à 2 % du poids de la fibre sèche en colorant. La teinture a été pratiquée à 90° C. en une heure. Les essais 1 et 4 ont été effectués sans aucune addition d'électrolyte ; les essais 2 et 5, 3 et 6, renfermaient du chlorure de sodium à des doses correspondant aux concentrations

0,1 N et 0,3 N. Après teinture, on a rincé à l'eau du Rhône (16° hydrotimétriques). Les eaux de lavage sont réunies au bain résiduaire pour déterminer la proportion du colorant non fixé par la méthode classique au chlorure de titane (197). Les essais 4, 5 et 6 correspondent à des viscoses sthénosées par le deuxième mode opératoire, de manière à faire tomber leur gonflement de 90 à 29,3 %.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

POIDS de la FIBRE dans le vide sec	VOLUME du bain	CONCENTRATION en Na Cl	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).				
4,579	91,6 cc.	0	57,1	42,9
4,589	91,78	0,1 N	17,7	82,3
4,578	91,55	0,3 N	17,3	82,7
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 29,3 %).				
4,814	96,28	0	96,4	3,6
4,821	96,42	0,1 N	86,7	13,3
4,578	95,16	0,3 N	87,1	12,9

b) Teinture au rouge Congo.

Conditions de la teinture : flottillons d'environ 1 gr. de viscose dans 100 cm³ d'une solution de rouge Congo à 0,25 0/00 ; teinture en une heure à 90° ; rinçage à l'eau

(197) Voir KNECHT et HIBBERT, *J. Soc. Dyers and Col.* (1903), p. 169 ; (1905), t. 11, p. 285 ; *Berichte*, t. 36, p. 166, 1549 (1903) ; t. 38, p. 3319 (1905) ; t. 40, p. 3821 (1907) ; t. 43, p. 3455 (1910). — *Nouvelles méthodes de réduction dans les analyses volumétriques*, London (1910). — *Zeit. angew. Chem.*, t. 26, p. 734 (1913). — Cf. *Bul. Soc. Chim.*, t. 30, p. 676 (1903). — F.-L. ENGLISH, *J. ind. and eng. Chem.*, t. 12, p. 994 (1920). — BADER, *Thèse de l'Université de Lausanne* (1917).

distillée ; viscose sthénosée de manière à abaisser le gonflement de 90 % à 36,8 %.

POIDS de la fibre dans le vide sec	CONCENTRATION en Na Cl	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).			
0,868	0	69,9	30,1
0,8725	0,1 N	42,6	57,4
0,9095	0,3 N	32,9	67,1
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 36,8 %).			
0,953	0	78,6	21,4
0,943	0,1 N	43,1	54,9
0,9,8	0,3 N	32,7	64,5

c) *Teinture au jaune solide diamine A.*

Conditions identiques à celles du rouge Congo.

POIDS de la fibre dans le vide sec	CONCENTRATION en Na Cl	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total en %	RAPPORT du colorant fixé au colorant total en %
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).			
0,892	0	91,9	8,1
0,8535	0,1 N	78,4	21,6
0,9053	0,3 N	61,2	38,8
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 36,8 %).			
0,889	0	97,2	1,8
0,931	0,1 N	90,1	9,9
0,936	0,3 N	83,7	16,3

De l'ensemble des résultats qui précèdent, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'affinité des colorants pour la fibre de viscose est

fortement diminuée par le sthénosage et cette diminution est d'autant plus marquée que le sthénosage est plus poussé ;

2° Les phénomènes se vérifient aussi bien sur des teintures faites en l'absence qu'en la présence de l'électrolyte ;

3° La diminution d'affinité varie d'un colorant à l'autre ; elle est très accentuée pour la benzoazurine G et le jaune diamine ; elle l'est beaucoup moins pour le rouge Congo.

Il convient d'ailleurs de remarquer que, d'une manière générale, le jaune diamine a moins d'affinité pour la viscosse que les deux autres colorants ;

4° Nous avons pu constater, d'autre part, pendant la durée de ces expériences, que le lavage des soies sthénosées et non sthénosées à l'eau du Rhône dégorge moins que le lavage à l'eau distillée.

Vitesse de fixation des colorants sur les soies sthénosées.

Dans la 3^e addition à son brevet principal, ESCHALIER indique « que l'affinité des fils renforcés pour les matières colorantes est diminuée ou ralentie du fait des opérations de renforcement ».

Dans le but de nous rendre compte si la fibre sthénosée fixe plus lentement les colorants que la viscosse ordinaire, nous avons institué les expériences suivantes :

Nous avons teint au bain-marie bouillant, pendant des temps variables, d'une part, des flottillons de viscosse ordinaire 80 deniers, 12 brins, d'autre part, des viscoses dont le gonflement a été ramené par sthénosage de 90 à 29,3 %. La teinture a été pratiquée, en l'absence d'électrolytes, par du rouge Congo : teinture à 40 volumes et à 2 %. Rincage à l'eau distillée.

Nous avons eu les résultats suivants :

POIDS de viscose dans le vide sec	VOLUME du BAIN (rouge Congo à 0,5 % ^{..})	DURÉE de la teinture	RAPPORT du colorant fixé au colorant total en %
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).			
4,559	182,35 cc.	30 min.	14,3
4,579	183,15	1 heure	22,3
4,663	186,5	1 h. 30 min.	24,1
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 29,3 %).			
4,734	189,35 cc.	30 min.	3,2
4,811	192,45	1 heure	12,5
4,622	187,68	1 h. 30 min.	15,4

Si le sthénosage semble ralentir la vitesse de montée du colorant dans la première demi-heure de la teinture, il n'en est pas moins vrai qu'il réduit considérablement l'affinité pour les matières colorantes.

I. — INFLUENCE DE LA DILUTION DU BAIN SUR LA FIXATION DE ROUGE CONGO SUR LA VISCOSÉ STHÉNOSÉE

Dans le but de vérifier si la diminution de l'affinité des soies sthénosées pour les colorants se retrouvait lorsque l'on fait varier la dilution des bains de teinture, nous avons fait les expériences suivantes :

Des flottillons de soie sthénosée et non sthénosée ont été teints dans des solutions de rouge Congo pur renfermant 20 cc. d'une liqueur à 0,5 0/00 de colorant par gramme de fibre comptée sèche. Des quantités d'eau de plus en plus grandes ont été ajoutées au bain initial. La teinture a été pratiquée en une heure et le lavage des flottillons teints fait à l'eau pure. La quantité de colorant

non fixée est déterminée par la méthode au chlorure titanéux.

POIDS de soie dans le vide sec	COMPOSITION DU BAIN DE TEINTURE	CONCENTRATION en rouge Congo du bain de teinture	RAPPORT du colorant fixé au colorant total en %
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).			
3,491	69,82 cc. rouge Congo	0,5 ‰	38,9
3,802	76,04 cc. r. Congo + 76,04 cc. eau.	0,25	27,6
3,610	72,2 cc. r. Congo + 144,4 cc. eau.	0,16	16,1
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 29,3 %).			
3,729	74,6 cc. rouge Congo	0,5 ‰	17,3
3,813	76,25 cc. r. Congo + 76,25 cc. eau.	0,25	13,8
3,925	78,5 cc. r. Congo + 157 cc. eau. . .	0,16	13,1

Le fait de diluer les bains gêne donc plus la teinture de la viscose ordinaire que celle de la soie sthénosée. Il semble donc qu'avec des bains extrêmement dilués, il est possible d'obtenir un unisson acceptable sur un tissu mixte soie ordinaire-soie sthénosée. Malheureusement, les conditions à observer sont trop éloignées de la pratique courante de la teinture.

II. — ENGALLAGE COMPARÉ DE LA VISCOSE ORDINAIRE ET DE LA VISCOSE STHÉNOSEE

Nous avons utilisé dans les essais le tanin de KAHLBAUM titrant, sec, 98 % en tanin, par la méthode CARPENI-SISLEY (198). Les solutions tanniques, de concentrations croissantes, mesuraient 100 cm³ pour 0,9 gramme de soie sèche. L'engallage a été effectué à la température ordinaire pendant quarante-huit heures et le tanin fixé a été déterminé par différence du titrage de la liqueur par la méthode CARPENI-SISLEY, avant et après contact. Le sthé-

(198) CARPENI-SISLEY, *Monit. Quesneville* (1894), p. 116.

nosage des échantillons 6 à 10 a été fait par le deuxième mode opératoire de manière à abaisser le gonflement de 90 à 40,2 %.

Les résultats, obtenus après quarante-huit heures de contact, sont consignés dans le tableau suivant, qui démontre, d'une manière très nette, la règle générale que nous avons indiquée précédemment :

CONCENTRATION de la liqueur tannique en gr. par litre	TANIN restant en solution %	GRAMMES de tanin fixés par 100 gr. de viscose
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 90 %).		
1	65,6	3,82
2	70,3	6,59
4	82,9	7,59
8	90,0	8,88
16	92,2	13,86
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 40,2 %).		
1	86,7	1,49
2	89,0	2,44
4	91,9	3,59
8	96,6	3,02
16	97,7	4,08

III. — CHARGE A L'ÉTAIN DE LA SOIE ORDINAIRE ET DE LA SOIE STHÉNOSEE

Nous avons limité la charge à une simple fixation d'oxyde stannique. Les bains de charge ont été constitués par des solutions de chlorure stannique, de concentrations variant de 5 à 86 % en Sn Cl_4 . Chacun d'eux mesurait 50 cc. par gramme de viscose. Après deux heures de contact, les flottillons ont été retirés, essorés à fond par centrifugation, puis soumis à l'hydrolyse prolongée dans l'eau ordinaire. On lave à fond en renouvelant l'eau plusieurs fois, puis on essore et on sèche. On dose enfin l'étain sur la fibre, par incinération, sous forme de Sn O_2 .

On a obtenu les résultats suivants :

VISCOSE ORDINAIRE (Gonflement 90 %)		VISCOSE STHÉNOSEE (Gonflement 43,2 %)	
Solution primitive Sn Cl ⁴ %	Gr. de Sn O ² fixés sur 100 gr. de soie	Solution primitive Sn Cl ⁴ %	Gr. de Sn O ² fixés sur 100 gr. de soie
86,78	3,75	86,78	1,70
43,39	13,25	43,39	12,67
35,5	11,85	35,5	11,20
21,69	8,88	21,69	8,62
10,2	5,14	10,2	4,69
5,6	1,86	5,6	0,89

L'examen du tableau précédent indique :

1° Que l'effet du sthénosage se traduit par une diminution de la charge en étain pour une même liqueur de Sn Cl⁴ ;

2° Qu'il existe, aussi bien pour le produit initial que pour le produit sthénosé une concentration optima voisine de 20 % d'étain ;

Le taux de charge susceptible d'être réalisé avec une même liqueur de chlorure stannique va, d'ailleurs, en décroissant si l'intensité du sthénosage augmente. C'est ce que montrent les essais ci-dessous, dans lesquels on a opéré avec une même solution de chlorure stannique à 30° Baumé et des viscoses sthénosées, de manière à donner des gonflements de 64,8, 46 et 27,8, étant entendu que le gonflement de la viscosse primitive était de 90. A noter que l'hydrolyse a été faite dans ces dernières expériences sous un violent courant d'eau et non par immersion dans un récipient renfermant de l'eau. C'est ce qui explique les charges plus faibles obtenues.

POIDS DE SOIE séchée dans le vide	GONFLEMENT %	POIDS de Sn O ² des cendres	Sn O ² %
0,8530	90	0,074	8,6
0,8817	64,8	0,071	8,0
0,8667	46	0,060	6,9
0,8067	27,8	0,020	2,4

IV. — RÉSISTANCE AUX CORPS ALCALINS

Les divers échantillons ont été immergés pendant deux heures, à la température ordinaire, dans une liqueur de soude de concentration variable, puis lavés à fond à l'eau du Rhône. Leurs gonflements, qui mesurent en somme leur résistance aux alcalis, ont été ensuite déterminés par centrifugation par la méthode habituelle. Le produit centrifugé a été enfin séché dans le vide sulfurique et c'est au poids sec ainsi obtenu qu'est rapporté le gonflement.

On a obtenu les résultats suivants :

CONCENTRATION en Na OH	POIDS D'EAU de gonflement	POIDS de la viscose séchée dans le vide	GONFLEMENT %
<i>Viscose ordinaire</i> (gonflement 89,6 %).			
O (eau distillée)	0,7772	0,8675	89,6
N/10	0,7956	0,8712	91,3
N/5	0,8585	0,8612	99,6
N/2	0,9565	0,8560	111,7
N	1,0143	0,8905	113,9
2 N	1,4455	0,7450	194,0
4 N	2,0490	0,8005	255,9
6 N	1,9418	0,8200	236,8
8 N	1,8505	0,7985	231,7
<i>Viscose sthénosée</i> (gonflement 41,3 %).			
O	0,3628	0,8782	41,3
N/10	0,3481	0,8674	40,1
N/5	0,3388	0,8840	38,3
N/2	0,3543	0,8550	41,4
N	0,3615	0,8890	40,7
2 N	0,4180	0,8802	47,5
4 N	0,5020	0,8892	56,4
6 N	0,5000	0,863	57,9
8 N	0,5633	0,8644	65,1

De ces résultats on peut conclure :

1° Que la viscose non sthénosée est extrêmement sensible à l'action des alcalis. D'ailleurs, elle présente son maximum de sensibilité aux environs du titre 3 N, pour lequel il y a généralement dissolution intégrale. La dissolution et le gonflement diminuent ensuite, au fur et à mesure que la concentration augmente (199);

2° Que la viscose sthénosée conduit à un gonflement qui reste tout d'abord sensiblement stationnaire jusqu'aux environs de la concentration N, puis il croît régulièrement jusqu'à 8 N, tout en restant inférieur au gonflement donné par l'eau distillée sur les viscoses non sthénosées. La fibre n'est pas désagrégée ; elle conserve parfaitement sa structure.

V. — PROPRIÉTÉS HYGROMÉTRIQUES DES SOIES STHÉNOSEES

Nous avons étudié successivement :

1° L'influence de l'intensité du sthénosage sur l'absorption et la désorption isothermes, dans une même atmosphère ;

2° L'influence de la température sur l'équilibre obtenu par désorption ;

3° La comparaison de la teneur en eau de désorption de viscose ordinaire et d'une viscose sthénosée :

a) à 6° C.,

b) à 37° C.

1° Influence de l'intensité du sthénosage sur l'absorption et la désorption dans une même atmosphère.

On a constitué les échantillons suivants :

a) Pour l'absorption. L'échantillon A est constitué par

(199) La potasse caustique a, sur la viscose non sthénosée, une action beaucoup moins énergique que la soude. C'est ainsi qu'un échantillon de viscose, traité par une solution normale de potasse, suivant le mode opératoire précédent, fait passer le gonflement de 89,6 à 96,9 %, tandis que la soude N l'amène de 89,6 à 113,9 %. Ces résultats s'accordent avec ceux de A.-J. HALL, voir *Soc. Dyers and Colour*, juin 1929, n° 6, p. 171.

de la viscose non traitée (gonflement 90,4 %). L'échantillon B a été sthénosé pour abaisser son gonflement à 64,8 et l'échantillon C a été sthénosé jusqu'à un gonflement de 27,8 ;

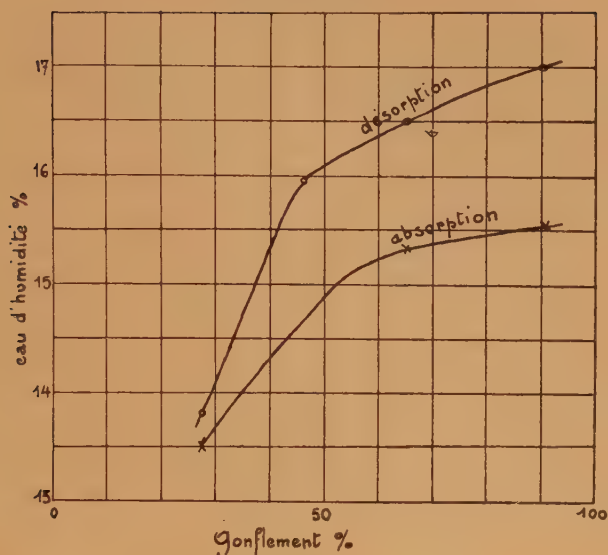
b) Pour la désorption. L'échantillon A' n'a pas été sthénosé. B', C', D' ont été sthénosés pour abaisser respectivement leurs gonflements à 64,8, 40,6 et 27,8.

Les essais A, B, C ont été séchés dans le vide sulfurique, pesés, disposés dans une atmosphère d'état hygrométrique 75,8 à 37° C. jusqu'à poids constant.

Les échantillons A', B', C' et D' ont été mouillés à l'eau distillée, centrifugés et enfin maintenus dans la même atmosphère et à la même température jusqu'à poids constant. Ils ont été ensuite pesés, séchés dans le vide sulfurique et pesés de nouveau. On a obtenu les résultats ci-dessous qui sont reportés sur les courbes jointes :

ÉCHANTILLONS	POIDS d'eau d'humidité	POIDS de la soie séchée dans le vide	HUMIDITÉ %
<i>Absorption.</i>			
A	0,1333	0,861	15,56
B	0,134	0,8675	15,33
C	0,1263	0,933	13,50
<i>Désorption.</i>			
A'	0,145	0,856	16,94
B'	0,1417	0,859	16,49
C'	0,1435	0,899	15,96
D'	0,1324	0,9582	13,81

COURBES.



Il résulte de l'examen des courbes que l'hygrométrie de la viscose diminue lorsque l'intensité du sthénosage augmente et que l'hystérésis observé entre l'absorption et la désorption d'une même viscose sthénosée va également en diminuant au fur et à mesure que l'intensité du sthénosage augmente.

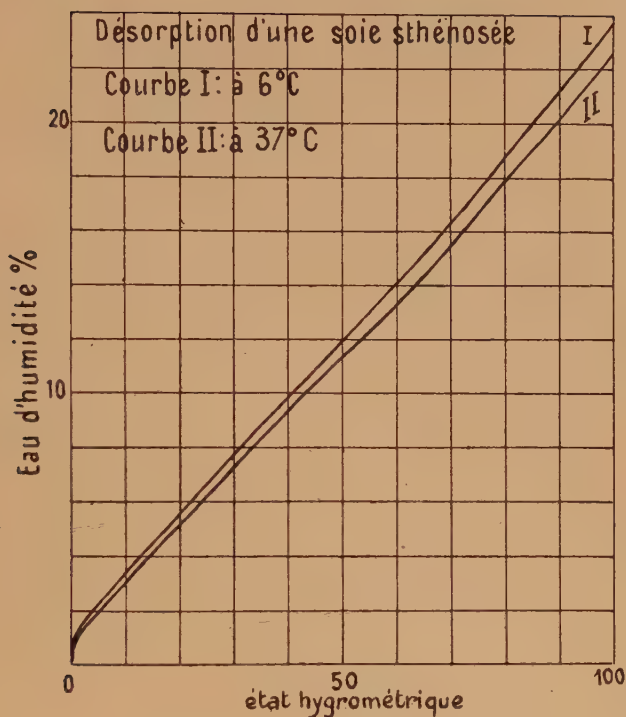
2° Influence de la température sur la désorption de la soie sthénosée.

Nous avons déterminé les courbes de désorption d'une même viscose sthénosée (gonflement 43,2) pour des températures de 6° et 37° C. et des états hygrométriques $\left(\frac{p}{P} \times 100 \right)$ allant de 0 à 100. Ces états hygrométriques sont réalisés, en espaces clos, au moyen de mélanges de titres connus, d'acide sulfurique et d'eau.

Les échantillons sont d'abord immergés dans l'eau pendant vingt-quatre heures, puis essorés à la centrifugeuse et exposés dans leurs atmosphères respectives pendant quatre semaines. Ils sont alors pesés, puis séchés dans le vide sec et pesés à nouveau. On a obtenu les résultats suivants qui ont été reportés dans des courbes :

T = 6° C.				T = 37° C.			
ETAT hygrométrique	POIDS d'eau d'humidité	POIDS de soie sèche	EAU d'humidité %	ETAT hygrométrique	POIDS d'eau d'humidité	POIDS de soie sèche	EAU d'humidité %
3,6	0,017	0,9135	1,86	1,5	0,0115	0,9135	1,25
10,7	0,0348	0,9552	3,64	10,4	0,031	0,9552	3,24
31	0,0695	0,8845	7,85	28	0,063	0,8845	7,12
37,7	0,0862	0,9060	9,51	38,1	0,084	0,9060	9,27
49,3	0,1069	0,8950	11,94	51	0,101	0,8950	11,28
63,1	0,1245	0,861	14,37	62,7	0,1195	0,8660	13,79
84,2	0,1783	0,894	19,94	85,8	0,170	0,894	19,01
100	0,2065	0,860	24,01	100	0,1978	0,860	23,0

COURBES.



Les courbes montrent :

1° Que la forme en S caractéristique des courbes de désorption de la viscose non sthénosée a presque complètement disparu ; seule persiste l'allure parabolique du début de cette courbe. Rappelons que nous avons fait une constatation analogue lors de l'étude des propriétés hygrométriques de la soie à l'acétate ;

2° La teneur en humidité de désorption diminue un peu quand la température augmente, mais cette diminution est moins accusée que dans le cas de la viscose non sthénosée.

3° Comparaison des teneurs en eau de désorption d'une viscosse ordinaire et d'une viscosse sthénosée dans des atmosphères d'état hygrométrique croissant.

Cette comparaison est faite aux températures de 6 et 37° C. avec une même viscosse non sthénosée, d'une part, (gonflement 90,4), et sthénosée, d'autre part (gonflement 43,2). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous et traduits par des courbes :

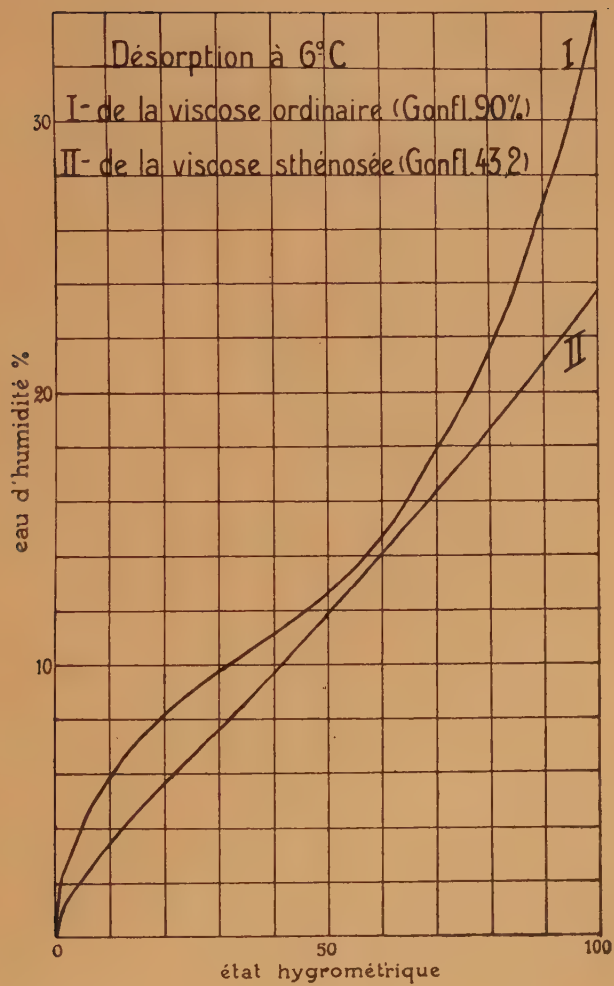
a) Comparaison à 6° C.

VISCOSE ORDINAIRE		VISCOSE STHÉNOSEE	
Etat hygrométrique	Eau d'humidité %	Etat hygrométrique	Eau d'humidité %
1,2	1,85	3,6	1,86
4	3,71	10,7	3,64
20,7	8,07	31	7,85
31	10,0	37,7	9,51
49,3	12,7	49,3	11,94
60	15,0	63,1	14,37
84	23,1	84,2	19,94
100	33,8	100	24,01

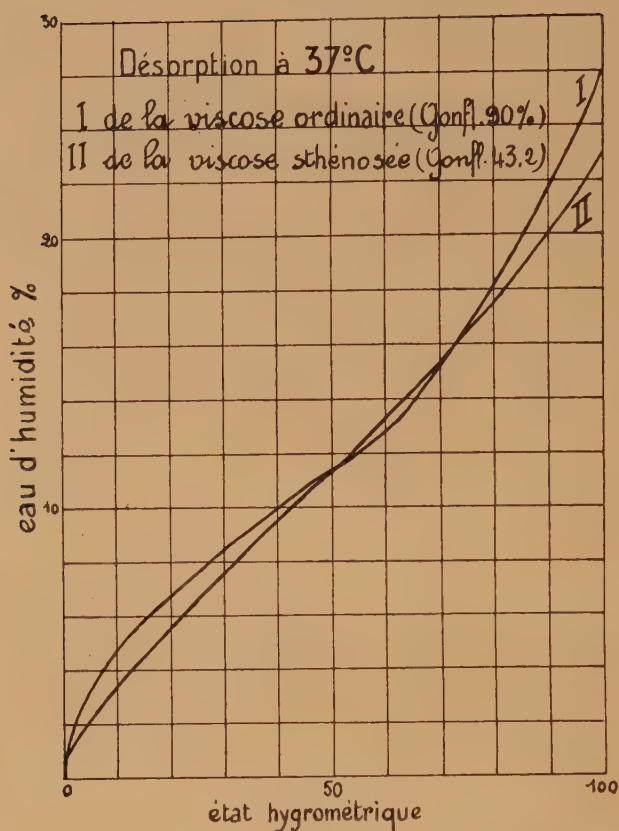
b) Comparaison à 37° C.

VISCOSE ORDINAIRE		VISCOSE STHÉNOSEE	
Etat hygrométrique	Eau d'humidité %	Etat hygrométrique	Eau d'humidité %
0,26	0,91	1,5	1,25
4,09	2,82	10,4	3,24
22,0	6,73	28	7,12
33,6	9,32	38,1	9,27
49,9	11,25	51	11,28
62,7	13,53	62,7	13,79
83,8	19,79	85,8	19,01
100	26,08	100	23,00

COURBES.



COURBES.



Il résulte de l'examen des deux séries de courbes précédentes :

1° Qu'à 6° C. l'humidité de désorption est toujours plus faible dans le cas de la viscose sthenosée que dans le cas de la viscose ordinaire, mais la différence entre les deux teneurs varie beaucoup avec l'état hygrométrique.

Entre les états hygrométriques 50 et 75, la différence est très faible.

2° A 37° C. les deux courbes se croisent entre l'état hygrométrique 50 et l'état hygrométrique 70,5.

Ce résultat était à prévoir puisque la viscose ordinaire présente sa courbe en S habituelle, tandis que la viscose sthénosée présente une courbe presque rectiligne sur tout son parcours.

3° Il est bien évident que la partie coupée ira en croissant avec la température, ce qui revient à dire qu'à une température un peu élevée, la zone dans laquelle la soie sthénosée est plus hygrométrique que la viscose ordinaire va en croissant.

VI. — Résistance à la traction.

La modification apportée par le sthénosage dans la constitution de la fibre cellulosique entraîne avec elle des variations dans la résistance à la rupture qui sont surtout sensibles, comme il était facile de le prévoir, dans le cas de la fibre à l'état mouillé.

Nous avons effectué les essais de sérimétrie à l'état sec et à l'état mouillé sur la fibre normale, d'une part, et sur la même fibre sthénosée à des intensités différentes, d'autre part. Nous avons obtenu les résultats consignés dans les tableaux ci-dessous, dans lesquels $\frac{F}{T}$ représente le quotient de la charge de rupture F par le titre en deniers T de la soie viscose, 80 deniers, 12 brins, ayant servi à nos expériences.

Sérimétrie à l'état sec (e = 78 - 80).

GONFLEMENT des essais %	CHARGE moyenne de rupture en grammes	ALLONGEMENT moyen à la rupture	$\frac{F}{T}$	RENFORCEMENT %
90 (non sthénosé)	104,5	25,3	1,30	
70,7	125,5	22,6	1,57	20,7
44,1	135,8	17,0	1,69	30
32,3	147,1	11,3	1,84	41,5

Sérimétrie à l'état mouillé.

GONFLEMENT à l'eau des essais	CHARGE de rupture	Allongement à la rupture	$\frac{F}{T}$	Renforcement %
90	30,4	33,8	0,38	
70,7	58,2	24,0	0,72	89,4
44,1	75,4	17,5	0,94	147,3
32,3	84,7	10,6	1,06	178,9

Les résultats précédents sont la moyenne de 50 mesures faites avec un sérimètre perfectionné dont la vitesse d'entraînement est de 30 cm en 21 secondes (857 mm par minute).

La sérimétrie à l'état sec a été faite dans une atmosphère d'état hygrométrique 78-80, c'est-à-dire dans une atmosphère relativement assez humide, ce qui explique pourquoi le rapport $\frac{F}{T}$ de la soie non sthénosée apparaît un peu faible.

Des chiffres du tableau précédemment indiqué, il résulte :

1° Qu'à l'état sec et à l'état humide, le sthénosage augmente la charge de rupture et diminue l'élasticité ;

2° Que le renforcement à l'état mouillé est de beaucoup plus accentué qu'à l'état sec.

Conservation des soies sthénosées.

Nous avons examiné si les améliorations de résistance à la traction observées sur des soies fraîchement sthénosées à des intensités diverses étaient stables, et, pour cela, nous avons effectué la sérimétrie de toute une série d'échantillons conservés :

1° A l'air libre et à la lumière ;

- 2° A l'obscurité et à l'air libre ;
 3° En atmosphère saturée d'eau et à la lumière ;
 4° Dans l'eau distillée et à la lumière ;
 5° A l'étuve à 75° C.

Les résultats de nos mesures, qui sont la moyenne de dix essais, sont consignés dans les tableaux qui suivent :

1° *Essais conservés à l'air libre et à la lumière.*

Ils sont soumis à toutes les variations de l'atmosphère extérieure et sont protégés seulement de la pluie.

DURÉE de conservation	0 jour		1 mois		2 mois		7 mois	
Gonflement à l'eau des essais %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %
<i>Sérimétrie à l'état sec (e = 78 - 80).</i>								
90	91,1	24,2	99,1	23,3	91,7	18,9	100,2	21,9
70,7	115,8	21,4	127,0	20,1	127,7	18,1	130	18,3
44,1	135,8	15,7	137,6	15,1	140	15,4	140,6	15,2
32,3	136	11,2	141,8	9,5	160,4	10,1	162,2	11,2
<i>Sérimétrie à l'état mouillé.</i>								
90	26,3	33,6	23,2	28,5	29,7	29,4	29,7	25,5
70,7	54,2	21,5	47,7	25,4	45	20	50,7	21,8
44,1	77,3	17,4	65,9	15,3	63,6	13,9	74,2	15,5
32,3	86,5	12	91,8	10,9	93,6	10,4	102,5	11,2

2° Essais conservés à l'air libre et à l'obscurité.

Les essais sont placés dans une chambre noire non humide, à la température ambiante.

DURÉE de conservation →	0 jour		1 mois		2 mois		7 mois	
Gonflement à l'eau des essais % ↓	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %
<i>Sérimétrie à l'état sec (e = 78-80).</i>								
90 (non sth.)	91,0	27	99,1	23,5	94,5	21,6	100	25,3
70,7	122	22,7	134,0	21,2	142,9	17,2	134,7	20,8
44,1	131,3	15,0	132,2	14,3	137,7	14,1	135,2	14,3
32,3	150,6	11,9	144,0	11,3	162,7	11,4	155,4	11,3
<i>Sérimétrie à l'état mouillé.</i>								
90	27,5	36,2	27,9	36,4	34,5	34,2	30	31,2
70,7	55,9	24,7	50	24,7	52	22,0	55,8	23,8
44,1	73,4	14,0	69,5	14,6	72,7	13,6	72,6	13,0
32,3	87,5	10,9	86,9	13,2	77,9	10,4	93,4	11,3

3° Essais conservés en atmosphère saturée

d'eau et à la lumière.

Les essais sont suspendus sous une cloche de verre reposant dans un vase plein d'eau. Avant les mesures sérimétriques, ils sont maintenus trente-six heures dans l'atmosphère d'état hygrométrique 78-80.

DURÉE de → conservation	0 jour		1 mois		2 mois		7 mois	
(gonflement à l'eau des essais : % ↓	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %
<i>Sérimétrie à l'état sec (e = 78-80).</i>								
90 (nonsth.)	99,8	23,3	105,9	22,1	103,4	18,6	80,1	14,1
70,7	131,5	20,1	130,8	17,4	135,4	16,6	120,4	16,9
44,1	144,7	18,9	143,1	18,2	150	17,5	130,4	15,0
32,3	150	10,9	144,7	10,2	152,0	10,1	150,6	9,8
<i>Sérimétrie à l'état mouillé.</i>								
90	30,7	30	33,4	27,5	36,3	27,1	25	17,2
70,7	62,5	20,7	57,0	22,3	58,6	20,5	50	16,0
44,1	78,8	18,1	66,9	17,3	80,6	18,2	71	16,2
32,3	81,5	9,6	79,7	9,6	88,4	9,8	100,7	9,9

4° Essais conservés dans l'eau distillée et à la lumière.

Les flottillons ont été immergés dans de l'eau distillée à la température du laboratoire. L'eau de trempage est renouvelée chaque semaine.

Avant les mesures sérimétriques, les essais sont maintenus trente-six heures dans l'atmosphère d'état hygrométrique 78-80.

DURÉE de → conservation	0 jour		1 mois		2 mois		7 mois	
Gonflement à l'eau des essais % ↓	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %
<i>Sérimétrie à l'état sec (e = 78-80).</i>								
90 (non sth.)	108,6	23,3	108,	23,7	128,6	21,5	110,3	18,5
70,7	132,3	24,1	140,2	24,2	150,6	22,5	124,1	17,0
44,1	133,3	18,1	139,2	18,9	153,4	19,	140	17,4
32,3	153,4	11,2	143,6	11,4	156,3	11,0	160,2	11,5
<i>Sérimétrie à l'état mouillé.</i>								
90	31,4	32,4	34,3	29,4	39,5	27,6	23,5	25,7
70,7	61,2	26,3	56,8	24,6	57,1	22	50,9	22,1
44,1	80,2	20,4	73,1	19,6	82,5	21	80,2	20,2
32,1	86,0	10,2	76,5	10,4	89,7	10,8	87,6	10,7

5° Essais conservés à l'étuve à 75° C.

Les flottillons de viscose ont été maintenus à 75° C. à l'étuve électrique. Avant les mesures sérimétriques, on les maintient trente-six heures dans l'atmosphère d'état hygrométrique 78-80.

DURÉE de conservation →	0 jour		1 mois		2 mois	
Gonflement à l'eau des essais % ↓	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %	CHARGE de rupture en gr.	ALLONGEMENT de rupture %
<i>Sérimétrie à l'état sec (e = 78-80).</i>						
90 (non sth.)	120,9	29	114,9	21,8	126,1	21
70,7	125,5	24,6	119,7	21,2	132,4	20,3
44,1	133,7	17,5	133,6	16,6	143,4	16,7
32,1	144,9	11,3	142,0	12,1	149,7	12,2
<i>Sérimétrie à l'état mouillé.</i>						
90	36,2	36,8	34,6	29,6	33,3	24,9
70,7	57,1	27,0	50,2	26,2	54,2	26,2
44,1	67,4	18,0	70,0	19,0	73,6	18,0
32,3	82,1	10,6	81,8	11,6	82,1	10,9

Un examen d'ensemble des tableaux précédents permet de se rendre compte que, malgré les conditions défavorables auxquelles elles ont été soumises, les soies sthénosées se sont conservées d'une manière absolument parfaite, de même que, d'ailleurs, la viscose non traitée.

Gonflements comparés de la viscose ordinaire et de la viscose sthénosée dans les liquides organiques.

Nous avons cherché si la soie sthénosée pouvait être dissoute dans les solvants organiques en nous basant sur le fait que le gonflement est le prélude de la dissolution.

Nous avons utilisé pour nos mesures de la viscose ordinaire de gonflement 90, d'une part, et de la viscose sthénosée de gonflement 24, d'autre part.

Les flottillons, préalablement séchés dans le vide sulfurique, sont immergés pendant 18 heures dans les liquides organiques et leur gonflement est mesuré par une centrifugation de quinze minutes à 3.050 t/m.

Nous avons eu les résultats suivants :

NATURE DU LIQUIDE de gonflement	GONFLEMENT de la viscose ordinaire %	GONFLEMENT de la viscose sthénosée %	RAPPORT des gonflements soie sthénosée soie ordinaire
eau distillée	90	24	0,26
Benzène.	6,0	4,1	0,68
Toluène.	7,0	4,7	0,67
White-Spirit.	9,3	6,5	0,69
Tétrachlorure de Carbone. .	4,7	3,3	0,7
Chloroforme.	6,3	5,5	0,87
Trichloréthylène . . .	4,0	4,6	1 15
Pyridine	22,7	16,0	0,70
Cyclohexanol	15,7	13,8	0,87
Alcool méthylique . .	29,0	12,2	0,42
Alcool éthylique . . .	14,7	13,3	0,90
Formiate d'éthyle. . .	5,8	8,9	1,53
Acétate d'éthyle. . . .	10,1	8,82	0,87
Ether oxalique	45,7	17,5	0,38
Acétate de benzyle. .	11,0	7,5	0,68
Nitrobenzène	42,9	14,8	0,34
Paraldéhyde.	14,2	10,1	0,71
Ether ordinaire. . . .	17,9	11,6	0,64
Acétone	5,4	5,7	1,0

Dans la majeure partie des composés examinés, le gonflement du produit sthénosé se montre inférieur à celui de la viscosité initiale. Il semble donc que la soie sthénosée, comme la cellulose, se montre insoluble dans les solvants organiques.

**Acétylation ménagée de viscoses sthénosées
à des degrés différents.**

Des viscoses sthénosées à des taux croissants ont été traitées pendant dix-huit heures, vers 18-20°, par un mélange acétylant composé de 40 gr. d'anhydride acétique, 40 gr. d'acide acétique et de 1 gr. 5 d'acide sulfurique, à raison de 8 gr. de mélange pour 1 gr. de fibre sèche.

La masse, après acétylation, est jetée dans 500 cc. d'eau distillée et l'acidité restante est dosée par une liqueur titrée de soude en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

Cette méthode de dosage est critiquable car on assimile une acidité sulfurique à une acidité acétique. Mais elle se justifie par la proportion relativement faible d'acide sulfurique dans le mélange et par le fait que les acétates de cellulose renferment toujours un peu d'éther sulfurique.

Nous avons constaté que, lors de la dilution à l'eau, il se produisait un précipité blanc de cellulose, fortement acétylée, qui était dissoute dans le mélange acétylant. L'aspect de la fibre était, toutefois, conservé dans tous les cas. En outre, ce précipité, floconneux pour la soie non sthénosée, est finement divisé dans le cas de la soie fortement formolée.

Dosage de l'acidité du mélange acétylant initial : 18,3 cc. Na OH N par gramme de mélange.

Nous avons eu les résultats suivants :

GONFLEMENT initial des essais à l'eau %	POIDS de soie séchée dans le vide	POIDS de mélange acétylant employé	POIDS de $\text{CH}_3\text{—CO}$ fixé par 100 gr. de soie
90. . . . }	0,9389	7,5177	21,61
	1,064	8,512	22,22
66. . . . }	0,9137	7,305	20,84
	1,4138	11,3104	20,77
47. . . . }	0,9375	»	»
	0,8593	6,8703	17,36
31. . . . }	0,9318	7,4494	16,24
	0,872	6,976	16,27
24. . . . }	0,899	7,1857	14,10
	0,924	»	»

Le nombre des groupements acétylès fixés diminue régulièrement au fur et à mesure que l'intensité du sthénosage augmente.

Il s'ensuit que le nombre des OH libres présentés par une cellulose est d'autant plus faible que l'action du formol a été plus poussée : le sthénosage bloque donc les fonctions alcooliques de la cellulose.

THÉORIE DU STHÉNOSAGE

De l'ensemble des faits signalés dans ce qui précède, il résulte d'une manière très nette :

1° Que la présence d'un acide assez fort est nécessaire pour que le sthénosage se manifeste ;

2° Que l'intensité du sthénosage est d'autant plus accusée que le gonflement de la fibre sthénosée, au contact de l'eau, est plus faible.

Or, comme le gonflement est une conséquence des propriétés polaires des oxhydryles alcooliques de la cellulose, il faut en conclure que ces groupements alcooliques sont en partie bloqués par le sthénosage ; ils le sont d'autant plus que l'action du formol est plus poussée. Ces conclusions théoriques sont en parfait accord avec nos résultats expérimentaux d'acétylation ménagée.

La combinaison qui se forme consiste évidemment dans la fixation de groupements méthyléniques CH^2 entre deux fonctions alcooliques qui peuvent, en principe, appartenir soit à une même chaîne de résidus glucosiques, soit à deux chaînes voisines.

Si l'on tient compte du peu d'action qu'exerce sur la visqueuse sthénosée la série très complète de dissolvants organiques que nous avons essayée, on a tendance à penser que le sthénosage a fixé solidement, les unes aux autres, les différentes chaînes de cristallites et à admettre que les groupements méthyléniques se sont intercalés de préférence entre les oxhydryles appartenant à des chaînes différentes.

Les liaisons $-\text{O}-\text{CH}^2-\text{O}-$ entre les chaînes voisines sont alors des liaisons solides qui font que la visqueuse sthénosée ne peut être dispersée dans aucun solvant.

Quant au rôle de l'acide, il n'est pas douteux qu'il doit être double :

1° Sous l'action de l'acide, et surtout à la température du sthénosage, il n'est pas douteux qu'il se produise une transformation partielle de la cellulose en hydrocellulose, ce qui revient à dire que le nombre des oxhydryles libres augmente, ce qui facilite la fixation du formol.

2° Pendant le chauffage de la fibre, nécessaire pour le sthénosage, il arrive un moment où l'acide doit intervenir comme catalyseur de déshydratation et faciliter l'élimination d'eau qui accompagne la fixation du formol.

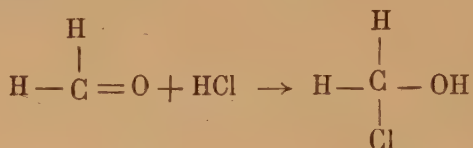
Il n'y a, d'ailleurs, pas que dans le cas de la cellulose que l'emploi d'un acide est indispensable pour l'obten-

tion de groupements méthyléniques : le fait est bien connu pour les alcools polyvalents, les sucres et les acides du groupe des sucres (200).

Dans ces conditions, le mécanisme du sthénosage pourrait alors se rapprocher de la méthode générale de synthèse des éthers chlorométhyliques et des formals étudiée par Louis HENRY, l'abbé HAMONET, SABETAY et SCHWING, dans le cas des alcools gras ou aromatiques.

La réaction se passerait alors de la manière suivante, dans le cas du sthénosage en présence d'acide chlorhydrique :

L'acide se fixerait sur le formol en donnant un composé instable

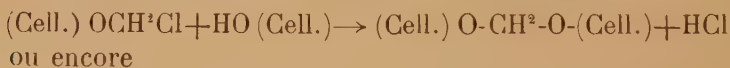


qui réagirait sur les oxhydriles de la cellulose d'après la réaction :

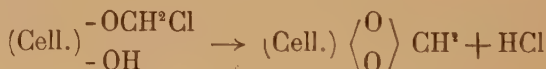


éther chlorométhylique cellulosique.

Ce corps, sous l'effet de la chaleur, se condenserait avec un autre OH de la cellulose, appartenant soit à la même chaîne soit à une autre chaîne suivant :



ou encore



Le résultat est donc la formation de formals.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la formation intermédiaire de l'éther : le produit sthénosé ne renferme, en effet, après lavage, aucune trace d'acide.

(200) SCHULZ et B. TOLLENS, *Annalen*, t. 289, p. 40 (1896) ; HENNEBERG et TOLLENS, *Annalen*, t. 292, p. 31 (1896) ; WEBER et TOLLENS, *Annalen*, t. 299, p. 316 (1898) ; TOLLENS, *Berichte*, t. 32, p. 2585 (1900) ; CLOWES et TOLLENS, *Annalen*, t. 310, p. 164 (1900).

Cas particulier. — Sthénosage du papier-filtre.

Des filtres Schleicher et Schüll n° 589 ont été portés au $P_H=1,6$ par une solution de formol phosphorique. Après chauffage de 20 heures à 68°C. , les essais sont lavés à l'eau du Rhône et sont utilisés pour les mesures suivantes :

a) *Gonflement à l'eau.* — Une centrifugation de 15 minutes à 3.050 tours-minute (rayon de giration 14 cm. 5), nous a montré que le sthénosage avait abaissé le gonflement du papier filtre de 65,3 à 26,2.

b) *Vitesse de filtration.* — Le papier sthénosé est moins opaque que le produit initial. Nous avons comparé leurs vitesses de filtration comme suit :

Les échantillons à examiner sont disposés dans des entonnoirs de forme identique, on les recouvre complètement d'eau distillée et on cherche le volume d'eau qui s'écoule dans un même temps (1 minute), en maintenant constant le niveau d'eau dans l'entonnoir.

Nombre de cc. d'eau ayant traversé le papier non sthénosé en 1 minute	Nombre de cc. d'eau ayant traversé le papier sthénosé en 1 minute	Rapport des volumes d'eau ayant traversé le papier sthénosé aux volumes ayant traversé le papier non traité
125	290	2,32
125	287	2,29
125	289	2,31

L'essai sthénosé filtre donc 2,3 fois plus vite que le papier initial.

c) *Mesure des résistances à la traction.* — Nous avons opéré sur des bandes de 5 mm. de large et de 5 cm. de long, découpées dans le disque de papier. Dans ces conditions, à l'état sec, le produit non traité accuse une charge de rupture de 312 gr., tandis que l'essai sthénosé donne 285 gr. L'action du formol diminue donc légèrement la résistance à la traction ;

d) *Résistance à la filtration des alcalis.* — Il était à prévoir, d'après les résultats obtenus sur la viscose formolée, que la résistance aux alcalis du papier sthénosé serait très bonne.

Nous avons pu, expérimentalement, réaliser des *filtrations de solutions sodiques froides, de concentrations très variables, sur un filtre sthénosé, avec la même facilité que s'il s'agissait d'eau.*

En particulier, une solution de soude caustique de titre 3 N, qui détruit immédiatement le papier - filtre initial, ne produit aucune altération du produit sthénosé après une journée de filtration continue.

Résumé et Conclusions

Dans la première partie de notre travail, nous avons examiné les divers schémas proposés pour représenter l'architecture de l'édifice cellulosique. Nous avons conclu que l'hypothèse de MARK et MEYER est la plus satisfaisante.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes occupés spécialement de l'étude du gonflement des fibres textiles.

Nous avons étudié la méthode de mesure du gonflement « par centrifugation », employée déjà, avec succès, par MM. MEUNIER et CHAMBARD, dans le cas de la peau, et par MM. MEUNIER et REY, dans le cas de la laine. Cette méthode consiste à éliminer, par une centrifugation énergique, l'eau de capillarité; l'eau de gonflement est alors aisément déterminée par simple mesure de l'augmentation de poids.

Nous l'avons appliquée à la viscose, à la soie d'acétate, au coton, à la soie naturelle et à la laine, et sur ces fibres nous avons montré :

1° Que pour des vitesses de centrifugation suffisamment grandes, la méthode donne des résultats parfaitement constants;

2° Que la valeur obtenue pour le gonflement par une centrifugation de cinq minutes à des vitesses de l'ordre de 7.500 tours (rayon de giration 9,5 cm.) se rapproche de la valeur « absolue » du gonflement;

3° Que le gonflement diminue quand la température s'élève, tout au moins jusque vers 50°. La diminution observée varie d'ailleurs beaucoup suivant la nature de la fibre : très accentuée pour la soie naturelle, le coton et la soie d'acétate, elle est peu marquée dans le cas de la viscosse et de la laine;

4° Que la vitesse du gonflement est très grande dans les premières minutes de contact du corps gonflable et de l'agent gonflant et qu'elle se ralentit ensuite considérablement;

5° Que le P_H du liquide de gonflement a une influence marquée sur le gonflement de la cellulose.

Dans une zone allant de $P_H = -0,5$ à $P_H = 14$, il nous a été possible de mettre en évidence trois maximums et quatre minimums dont la position varie suivant la nature du composé cellulosique. Dans le cas de la viscosse, les minimums se trouvent pour les P_H 0, 2, 7, et 10,2 et les maximums pour les P_H 1, 5,2 et 8,5. Nous nous proposons de rechercher ultérieurement l'explication de ces faits curieux.

Nous avons donné, enfin, une explication du mécanisme de gonflement en parfait accord avec les vues de MARK et MEYER sur la constitution de la cellulose.

Dans une troisième partie, nous nous sommes attaché à l'étude détaillée des propriétés hygrométriques des soies artificielles en vue de leur conditionnement.

Dans le cas des viscoses, nous avons pu établir :

1° Que, dans une même atmosphère, l'équilibre de désorption correspond à une teneur en eau supérieure à l'équilibre d'absorption;

2° Qu'à l'équilibre absolu d'humidité, il n'existe aucune différence entre l'absorption et la désorption ; mais, comme à la température ordinaire, la mise en équilibre absolue demande une année (Et. BURLET), il est *indispensable*, en pratique, de tenir compte de cet hystérésis ;

3° Que, dans une même atmosphère, la teneur en eau croît avec le temps et que sa vitesse de fixation est augmentée par la température ;

4° Que la teneur en eau déterminée à l'étuve à 105° est supérieure à celle obtenue dans le vide sec ;

5° Que la teneur en eau croît avec l'état hygrométrique de l'atmosphère et que les courbes obtenues présentent une forme caractéristique en S que nous avons pu aisément expliquer ;

6° Que pour un même état hygrométrique, la teneur en eau diminue quand la température s'élève ;

7° Que l'hygrométrie d'une viscose augmente avec la finesse des brins.

En comparant les propriétés hygroscopiques d'une viscose non préalablement chauffée à celles d'une viscose préalablement chauffée, nous avons pu montrer :

1° Qu'un chauffage à 105° atténue les propriétés hygroscopiques, le gonflement à l'eau et l'affinité pour les colorants, d'une manière d'autant plus marquée qu'il est plus prolongé ;

2° Que cette atténuation est d'autant plus forte que la température de chauffage est plus élevée ;

3° Que le poids sec « absolu » d'un même échantillon de viscose est évidemment d'autant plus faible qu'il a été déterminé à une plus haute température.

Dans un conditionnement, il y a donc lieu de fixer avec exactitude la température de dessiccation.

Nous avons fait les mêmes observations que sur les viscoses de fabrication normale dans le cas des soies Celta, au cuivre, Chardonnet et à l'acétate. Cette dernière, cependant, ne présente plus les courbes en S caractéristiques. Ce fait semble résulter du blocage des fonctions alcooliques fortement polaires de la cellulose, car nous avons, en effet, observé la même règle sur les soies sthénosées. Ce blocage atténue le phénomène de gonflement qui vient se superposer à l'adsorption.

Le quatrième chapitre comporte la préparation des soies sthénosées et l'étude de leurs propriétés.

1° Dans le cas du sthénosage au formol, nous avons démontré que les facteurs sur lesquels il faut agir pour arriver à un résultat déterminé sont :

- a) Le P_H des liqueurs de trempage,
- b) L'intensité de l'essorage qui fait suite à l'imprégnation,
- c) La température et la durée du chauffage,
- d) La concentration en formol.

2° Nous avons indiqué deux modes opératoires tenant compte du rôle de ces différents facteurs ; leur application permet de régler à volonté et avec précision la marche de l'opération. Par action du formol, le gonflement peut être abaissé, au maximum, de 90 à 16 %.

3° Nous avons pu réaliser le sthénosage au moyen d'acétaldéhyde, de paralaldéhyde ou d'acétone, en tenant compte des propriétés particulières de ces divers agents. Il ne nous a pas été possible, toutefois, de pousser l'opération aussi loin qu'avec le formol.

Nous avons pu prouver, par acétylation ménagée de viscoses sthénosées à des taux différents, que le sthénosage consiste dans le blocage, par paires, des oxhydyles de la cellulose à l'état de groupements $\text{—O—CH}_2\text{—O—}$.

Il s'ensuit que l'action du formol diminue les propriétés hydrophiles de la fibre. Les propriétés dans lesquelles ce pouvoir hydrophile joue un rôle sont atténuées proportionnellement à l'intensité du sthénosage. Nous avons pu, en particulier, vérifier cette hypothèse :

- 1° Sur la teinture aux colorants substantifs ;
- 2° Sur l'engallage ;
- 3° Sur la charge à l'étain.

Les soies sthénosées présentent une résistance aux alcalis extrêmement grande. Une solution de soude de titre 3 N, qui disperse complètement la viscose ordinaire, est presque sans action sur la soie sthénosée.

L'étude comparée des propriétés hygrométriques de viscoses sthénosées et non sthénosées nous a permis de démontrer :

1° Que l'hygrométrie de la viscosité et l'hystérésis entre l'absorption et la désorption diminuent quand l'intensité du sthénosage augmente ;

2° Que la soie sthénosée ne présente plus les courbes en S caractéristiques ;

3° Que la teneur en eau, pour un même état hygrométrique, diminue quand la température s'élève ;

4° Que pour des températures assez basses (6°), la viscosité sthénosée se montre moins hygrométrique que la soie ordinaire ;

5° Qu'à 37°, pour des états hygrométriques compris entre 50 et 70,5, la viscosité sthénosée apparaît comme plus hygroscopique que la viscosité ordinaire et que cette zone s'étend quand la température s'élève.

Le sthénosage augmente la résistance à la traction et diminue l'élasticité de la viscosité. Le renforcement est de 41,5 % à l'état sec, et de 178,9 % à l'état mouillé.

La conservation des soies sthénosées est, en outre, parfaite, comme nous l'ont montré des essais soumis pendant sept mois aux conditions très variées suivantes :

1° A l'air libre et à la lumière ;

2° A l'air libre et à l'obscurité ;

3° En atmosphère saturée d'eau et à la lumière ;

4° Dans l'eau distillée et à la lumière ;

5° A l'étuve à 75° C.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	11
CHAPITRE I. — <i>Constitution de la cellulose</i>	13
Généralités.	13
Recherche du poids moléculaire de la cellulose.	14
Formules basées sur l'hydrolyse en d. glucose.	20
Formules reposant sur la formation de cellobiose.	24
Anisotropie de la cellulose.....	36
Résultats donnés par les rayons X.....	37
CHAPITRE II. — <i>Gonflement de la cellulose</i>	47
Généralités et résumé bibliographique.....	47
Mesure du gonflement par la méthode « de centrifugation ».	57
Influence de la température sur le gonflement.	63
Vitesse de gonflement.....	65
Influence du PH.....	66
CHAPITRE III. — <i>Propriétés hygrométriques des soies artificielles</i>	77
Généralités.	77
Viscoses à gros brins.....	83
Influence du chauffage.....	100
Viscoses à brins fins.....	110
Soie Celta.	116
Soie au cuivre.....	121
Soie Chardonnet.	126
Soie d'acéto-cellulose.	130
Conclusions.	134

	Pages
CHAPITRE IV. — <i>Sthénosage des soies viscoses</i>	137
Généralités.	137
Premier mode opératoire.....	142
Deuxième mode opératoire.....	150
Autres procédés de sthénosage.....	154
Sthénosage du coton mercerisé.....	157
Influence de la finesse des brins.....	159
Teinture des soies sthénosées.....	160
Engallage.	165
Charge à l'étain.....	166
Résistance aux corps alcalins.....	168
Propriétés hygrométriques.	169
Résistance à la traction.....	176
Conservation.	178
Gonflement dans les liquides organiques	183
Théorie du sthénosage.....	186
Sthénosage du papier filtre.....	189
CONCLUSIONS.	191

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES MÉLANGES AZÉOTROPIQUES

LU ET ACCEPTÉ :

Les Membres du Jury :

L. MEUNIER,
F. COUTURIER,
A. LEMARCHANDS.

VU ET APPROUVÉ :

*Pour le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon :*

L'Assesseur,
KOEHLER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 7 juin 1929.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur et par délégation :

Vice-Président du Conseil de l'Université

JOSSERAND.

